

UNIVERSIDADE DE LISBOA
FACULDADE DE CIÊNCIAS
DEPARTAMENTO DE ENGENHARIA GEOGRÁFICA, GEOFÍSICA E ENERGIA



**Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado
para utilização na
Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa**

Cátia Susana da Silva Albino

Mestrado em Engenharia da Energia e do Ambiente

Dissertação orientada por:
Prof. Doutor Carlos Manuel Correia Antunes
Prof. Doutora Maria Manuela Gomes da Silva Rocha

2016

Agradecimentos

O meu especial agradecimento vai para os meus dois orientadores, ao Professor Doutor Carlos Antunes e à Professora Doutora Maria Manuela Rocha, pelo grande apoio, incentivo, disponibilidade e gentileza que demonstraram durante este processo. Obrigada pelo vosso interesse e paciência demonstrados desde o primeiro dia. Sem a vossa ajuda e compreensão este trabalho não teria sido possível.

Aos meus familiares, e aos amigos de longe e de perto, muito obrigada pelas palavras de encorajamento nos momentos de dúvida e de bloqueio. Eu consegui!

Resumo

O principal objetivo deste trabalho foi a produção de sabão líquido a partir de óleos alimentares usados provenientes de duas cantinas da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa, valorizando-os num produto de higiene pessoal para instalações sanitárias do próprio *campus*. A legislação comunitária e nacional reforça a prevenção da produção de resíduos, incentivando a reutilização, a reciclagem e a valorização de resíduos específicos, ao longo do seu ciclo de vida. Os óleos alimentares usados têm um elevado potencial de valorização uma vez que podem ser utilizados como matéria-prima na produção de sabão, detergentes ou como recurso energético, evitando os impactos ambientais negativos gerados na sua descarga nos sistemas de drenagem ou na sua deposição em aterro. Realizou-se a caracterização físico-química de dois lotes de óleos alimentares e dos correspondentes óleos alimentares usados, determinando a densidade relativa, o índice de acidez e de ácidos gordos livres, o teor de humidade e matérias voláteis e o índice de saponificação. O sabão líquido foi produzido através de um processo simples a baixo custo, de modo a possibilitar a reintrodução do resíduo valorizado no ciclo económico da Faculdade de Ciências.

Palavras-Chave: óleo alimentar usado, sabão líquido, resíduo, valorização, saponificação.

Abstract

The main goal of this work was the production of liquid soap from used cooking oil from two canteens of the Faculty of Sciences of the University of Lisbon. This result is tent to be used into a personal hygiene product for usage in the sanitary facilities of the campus. The European and national legislation reinforces the prevention of waste production, encouraging the reuse, recycling and the recovery of specific waste, throughout their life cycle. Used cooking oils have a high potential of recovery hence they can be used as raw material in the production of soap, detergents or as energy resource, avoiding negative environmental impacts generated in its discharge into the drainage systems or in landfills. It was performed a physicochemical characterization (relative density, acid value and free fatty acids, moisture content and volatile substances and saponification number) in two batches of edible oils and matching used cooking oils. It was made the physicochemical characterization of two lots of edible oils and the corresponding used cooking oils, determining the relative density, acid value and free fatty acids value, moisture content and volatile matter and saponification value. The liquid soap was produced by a simple process, low investment to enable the reintroduction of the recovered waste into the economic cycle of the Faculty of Sciences.

Keywords: waste cooking oil, liquid soap, waste, valorization, saponification.

Índice

Agradecimentos

Resumo

Abstract

Índice de Figuras VII

Índice de Tabelas..... IX

Simbologia e Notações..... X

Capítulo 1 – Introdução..... 1

1.1 Casos de valorização de óleos alimentares usados na produção de sabão 7

Capítulo 2 – A gestão de óleos alimentares usados..... 10

2.1 A Faculdade de Ciências e a gestão de óleos alimentares usados..... 14

Capítulo 3 – A química dos óleos e dos sabões 16

3.1 A ação de limpeza do sabão 20

3.2 Composição do sabão líquido doméstico..... 21

Capítulo 4 – Metodologia..... 24

4.1 Amostras de óleo..... 25

4.1.1 Tratamento das amostras de óleo 25

4.1.1.1 Material 25

4.1.1.2 Reagentes 26

4.1.1.3 Procedimento experimental..... 26

4.2 Preparação das soluções de KOH e HCl e sua padronização..... 27

4.2.1 Material 27

4.2.2 Reagentes 28

4.2.3 Procedimento experimental..... 28

4.2.3.1 Preparação da solução alcoólica de KOH 0,5 M..... 28

4.2.3.2 Padronização da solução KOH 0,5 M com hidrogenoftalato de potássio 28

4.2.3.3 Preparação da solução de KOH 0,1 M 28

4.2.3.4 Preparação da solução de HCl 0,5 M 28

4.2.3.5 Padronização da solução HCl 0,5 M com solução de KOH 0,5 M 29

4.3 Caracterização físico-química das amostras de óleo 29

4.3.1 Determinação da densidade relativa 29

4.3.1.1 Material 30

4.3.1.2 Reagentes 30

4.3.1.3 Procedimento experimental..... 30

4.3.2 Determinação do índice de acidez e da acidez dos ácidos gordos livres 30

4.3.2.1 Material	31
4.3.2.2 Reagentes	31
4.3.2.3 Procedimento experimental.....	32
4.3.3 Determinação do teor de humidade e matérias voláteis	32
4.3.3.1 Material	32
4.3.3.2 Procedimento experimental.....	33
4.3.4 Determinação do índice de saponificação.....	34
4.3.4.1 Material	34
4.3.4.2 Reagentes	35
4.3.4.3 Procedimento experimental.....	35
4.4 Remoção de odores do OAU	36
4.4.1 Utilização de um filtro natural adsorvente	37
4.4.2 Extração do óleo essencial de laranja.....	38
4.5 Produção de sabão líquido a partir de OAU	39
4.5.1 Material	39
4.5.2 Reagentes	39
4.5.3 Procedimento experimental do método de produção de sabão líquido sem aquecimento	40
4.5.3.1 Filtração com casca de amêndoa.....	40
4.5.3.2 Filtração com casca de laranja desidratada	40
4.5.4 Procedimento experimental do método de produção de sabão líquido com aquecimento	41
4.6 Medição do pH do sabão líquido	41
Capítulo 5 – Análise e discussão dos resultados	42
5.1 Tratamento das amostras de óleo	42
5.2 Concentrações finais das soluções de KOH e HCl	42
5.3 Caracterização físico-química das amostras de óleo	42
5.3.1 Determinação da densidade relativa	43
5.3.2 Determinação do índice de acidez e da acidez dos ácidos gordos livres	44
5.3.3 Determinação do teor de humidade e matérias voláteis	45
5.3.4 Determinação do índice de saponificação.....	46
5.4 Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado	47
Capítulo 6 – Breve estudo de viabilidade para a instalação de uma unidade piloto de produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado.....	51
Capítulo 7 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros	53
Referências Bibliográficas	55

Índice de Figuras

Figura 1.1 - Taxas de reciclagem de resíduos urbanos em países europeus, em 2004 e 2012. Fonte: “O Ambiente na Europa: Estado e perspectivas 2015 – Relatório síntese. Agência Europeia do Ambiente”	3
Figura 1.2 - Produção de RU e capitação em Portugal Continental no período 2002 – 2012. Fonte: [PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável recursos”. Agência Portuguesa Ambiente].....	4
Figura 1.3 - Preparação para reutilização e reciclagem e destino final dos RU em Portugal Continental, durante o período 2002-2012. Fonte: PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável de recursos”. Agência Portuguesa Ambiente.....	5
Figura 1.4 - Percentagem da população que dispõe de uma instalação para lavagem das mãos com água e sabão (2009-2014). Fonte: [WHO/UNICEF (2015) Progress on Sanitation and Drinking Water: 2015 Update”]	7
Figura 2.1 - Circuito geral de produção, recolha e valorização de óleos alimentares usados.	11
Figura 3.1 - Estrutura química de um ácido gordo saturado e de um insaturado. Fonte: [Freitas e Figueiredo, 2000]	16
Figura 3.2 - Molécula de glicerol. Fonte [Freitas e Figueiredo, 2000]	17
Figura 3.3 - Molécula de ácido gordo e triglicérido. Fonte: [Barradas, 2013].....	17
Figura 3.4 - Reação de saponificação. Nota: MOH representa o hidróxido alcalino. Fonte: [Dias, 2013]	20
Figura 3.5 - Micela. Fonte: [Arnaud, 1979] [Gil e Cardoso, 1989].	20
Figura 4.1 - Mistura dos OAU com água em aquecimento e agitação.....	26
Figura 4.2 - Colocação das amostras na ampola de decantação.....	27
Figura 4.3 - Amostras na ampola de decantação após duas semanas de repouso	27
Figura 4.4 - Amostras de branco, OAU C1 e OA C1.....	33
Figura 4.5 - Amostras de branco, OAU C7 e OA C7.....	33
Figura 4.6 - Secagem das amostras de óleo na estufa.	33
Figura 4.7 - Arrefecimento das amostras de OAU C1 e OAU C7 no exsiccador	33
Figura 4.8 - Aquecimento sob refluxo da amostra de óleo com solução alcoólica de KOH $\approx 0,5$ M	36
Figura 4.9 - Casca de laranja desidratada.....	38

Figura 4.10 - Preparação da casca de amêndoa.....	38
Figura 4.11 - Processo de filtração da casca da laranja com etanol	38
Figura 4.12 - Reação de saponificação do OAU C1 (filtro casca de amêndoa)	40
Figura 4.13 - Reação de saponificação do OAU C1 (filtro casca de laranja desidratada).	40
Figura 4.14 - Reação de saponificação do OAU C7 (filtro casca de amêndoa)	41
Figura 4.15 - Reação de saponificação do OAU C7 (filtro casca de laranja desidratada).	41
Figura 5.1 - Amostras de OA C1 e OAU C1.....	43
Figura 5.2 - Amostras de OA C7 e OAU C7.....	43
Figura 5.3 - Sabão final obtido pelo método sem aquecimento: OAU C1 e filtro de casca de amêndoa.	48
Figura 5.4 - Sabão final obtido pelo método sem aquecimento: OAU C1 e filtro de casca de laranja	48
Figura 5.5 - Sabões finais obtidos pelo método com aquecimento	48
Figura 5.6 - Medição do pH dos sabões após período de maturação de 2 meses.....	49

Índice de Tabelas

Tabela 2.1 - Comunicação que os operadores têm que transmitir através do SIRAPA. Fonte: [IGAMAOT 2013]	13
Tabela 2.2 - Ações de inspeção da Campanha dos OAU 2013. Fonte: [IGAMAOT 2013].	14
Tabela 3.1 - Composição de ácidos gordos de alguns óleos e gorduras. Fonte: [Morrisson e Boyd, 1978], [Barradas, 2013].....	17
Tabela 3.2 - Características organolépticas de qualidade de um óleo alimentar. Fonte: [NP 2037:2004 Gorduras e óleos alimentares] e Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho.	18
Tabela 3.3 - Características físico-químicas de um OA. Fonte: [NP 2037:2004 Gorduras e óleos alimentares] e Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho	18
Tabela 3.4 - Valores de densidade relativa Índice de saponificação de um OA. Fonte: [Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho].....	19
Tabela 3.5 - Composição de um sabão líquido comercial.....	23
Tabela 4.1 - Escolha de ácidos gordos para exprimir a acidez de um óleo. Fonte: [EN ISO 660:2009].	31
Tabela 5.1 - Resultados das concentrações finais de KOH e HCl.....	42
Tabela 5.2 - Resultados da densidade relativa das amostras de OA e OAU	43
Tabela 5.3 - Resultados do índice de acidez e acidez ácidos gordos livres das amostras de OA e OAU..	44
Tabela 5.4 - Resultados do teor em humidade e matérias voláteis das amostras de OA e OAU	45
Tabela 5.5 - Resultados do índice de saponificação e do peso molar das amostras de OA e OAU .	46
Tabela 5.6 - Resumo dos valores obtidos na caracterização das amostras de OA e OAU.....	46
Tabela 5.7 - Resultados do teste de lavagem das mãos com os sabões líquidos.....	49
Tabela 6.1 – Custo dos ingredientes usados na produção do sabão líquido a partir de OAU	52

Simbologia e Notações

ρ	Densidade
A AGL	Acidez dos ácidos gordos livres
AEA	Agência Europeia do Ambiente
APA	Agência Portuguesa do Ambiente
ASAE	Autoridade de Segurança Alimentar e Económica
ATFCUL	Associação dos Trabalhadores da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa
CCDR	Comissão de Coordenação e Desenvolvimento Regional
CE	Comissão Europeia
EpDAH	Engenharia para o Desenvolvimento e Ajuda Humanitária
EpDAH-Lx	Engenharia para o Desenvolvimento e Ajuda Humanitária Núcleo de Lisboa
FCUL	Faculdade de Ciência da Universidade de Lisboa
FEUP	Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto
GAR	Guia de Acompanhamento de Resíduos
GEE	Gases com efeito de estufa
hab	Habitante
IA	Índice de acidez
IGAMAOT	Inspecção-Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território
IS	Índice de saponificação
LER	Lista Europeia de Resíduos
MIRR	Mapa Integrado de Registo de Resíduos
OA C1	Amostra de óleo alimentar proveniente do Refeitório Um
OA C7	Amostra de óleo alimentar proveniente do Refeitório de Ciências
OAU	Óleo(s) alimentar(es) usado(s)
OA	Óleo alimentar
OAU C1	Amostra de óleo alimentar usado proveniente do Refeitório Um
OAU C7	Amostra de óleo alimentar usado proveniente do Refeitório de Ciências
ODM	Objectivos do Milénio
OGR	Operadores de Gestão de Resíduos
ONGD	Organização Não-Governamental para o Desenvolvimento
PERSU	Plano Estratégico dos Resíduos Urbanos
PM	Peso molar
PSP	Polícia de Segurança Pública
RU	Resíduos Urbanos
SASUL	Serviços de Ação Social da Universidade de Lisboa
SEPNA-GNR	Serviço de Protecção da Natureza e do Ambiente da Guarda Nacional Republicana
SIRAPA	Sistema Integrado de Registo da Agência Portuguesa do Ambiente
SMAUT	Sistema Municipais e Autarquias Locais
UE	União Europeia
ULisboa	Universidade de Lisboa
UNICEF	United Nations Children's Fund
w	Teor em humidade de matérias voláteis

Capítulo 1 – Introdução

Em 2011, a Comissão Europeia (CE) indicava no “Roteiro para uma Europa Eficiente na utilização de recursos” que cada pessoa na União Europeia (UE) consumia cerca 16 toneladas de materiais por ano, das quais 6 eram desperdiçadas e metade era depositada em aterro. O Conselho Empresarial Mundial para o Desenvolvimento Sustentável estima que em 2050 teremos necessidade de aumentar de 4 a 10 vezes a eficiência na utilização dos recursos, sendo necessário proceder a alterações significativas até 2020. Tornar a Europa eficiente em termos de recursos, permite à economia criar mais com menos, utilizar os recursos de uma forma sustentável e reduzir ao mínimo os seus impactos no ambiente. Para tal, os bens ambientais de que a UE beneficia ou que são fonte do seu abastecimento global, têm que ser garantidos e geridos dentro dos limites do seu rendimento sustentável máximo, e que os produtos residuais terão que ser quase nulos ^{(1) (2)}.

A UE promove a eficiência na exploração e consumo dos recursos através de estratégias que estimulam a inovação e que orientam os Estados-Membros para uma economia mais sustentável. A “estratégia Europa 2020” da UE pretende incentivar os Estados-Membros a viabilizarem até 2050 uma economia hipocarbónica e competitiva reduzindo ainda mais as emissões de gases com efeito de estufa (GEE), para que estes sejam mais eficientes em termos de recursos, de modo a assegurarem um crescimento sustentável. Os recursos naturais são fundamentais para a economia e para a qualidade de vida, mas é inviável manter os atuais padrões de exploração e utilização ⁽³⁾. Esta estratégia estabeleceu como principais objetivos a redução em 20 % até 2020, nas emissões de GEE, em relação aos níveis registados em 1990; o aumento para 20 % da contribuição das energias renováveis no consumo final de energia; e o aumento da eficiência energética em 20 %. Assim, para garantir o crescimento sustentável foi criada a iniciativa emblemática “Uma Europa eficiente no uso de recursos”, destinada a promover o crescimento económico, a energia e o uso dos recursos materiais, através da redução das emissões de dióxido de carbono (CO₂), da promoção de uma maior segurança energética e da redução da intensidade de utilização dos recursos ^{(4) (5)}.

Na definição de metas da política de ambiente da UE, existe um conjunto de estratégias e diretivas relevantes em áreas específicas, como a Política de Resíduos, que se baseia no conceito da hierarquia da gestão dos resíduos (prevenção, reutilização, reciclagem e recuperação para outros fins) e define as metas para mudar o modelo da reciclagem na Europa. A produção de resíduos é uma consequência do uso de recursos nas atividades socioeconómicas, e este sector é estratégico para a economia europeia e para a de Portugal. Em 2020, os Estados-Membros deverão atingir uma taxa de reciclagem e de valorização de 50 % para os resíduos domésticos. Conforme definido na Diretiva Quadro Resíduos, a UE tem como objetivos eliminar totalmente a deposição em aterro, maximizar a reciclagem e a reutilização e limitar a recuperação de

¹ “Roteiro para uma Europa eficiente na utilização de recursos” [Online].

² “O Ambiente na Europa: Estado e perspetivas 2015 – Relatório síntese. Agência Europeia do Ambiente”. [Online].

³ “Objectivos da estratégia Europa 2020” [Online].

⁴ “Crescimento sustentável: para uma economia eficiente na utilização dos recursos, mais ecológica e mais competitiva [Online].

⁵ “Políticas de Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - Orientações comunitárias e nacionais” [Online].

energia aos resíduos não recicláveis ⁽⁵⁾⁽⁶⁾. Os resíduos continuam a ser um recurso extremamente subaproveitado na Europa, pelo que a CE pretende alcançar uma economia circular onde nada é desperdiçado. Mas para colher valor existente de um recurso, é fundamental estudar as diversas fases de um produto, ao longo de todo o seu ciclo de vida: da extração da matéria-prima, do fabrico, até à conceção, à distribuição e ao consumo, e ainda avaliar qual o seu potencial de reutilização como matéria-prima secundária ⁽²⁾. A recuperação de materiais permite a reintrodução de recursos no ciclo económico da produção. O ex-Comissário Europeu para o Ambiente, Janez Potočnik, referiu que “os resíduos são demasiado valiosos para nos descartarmos pura e simplesmente deles. Se procedermos corretamente, conseguiremos reintroduzir esse valor na economia” ⁽⁷⁾. O sector da gestão dos resíduos e da reciclagem na UE atingiu um volume de negócios de 145 mil milhões de euros em 2008, representando cerca de 2 milhões de postos de trabalho. Estima-se ainda que a aplicação integral da legislação da UE em matéria de resíduos permitiria poupar 72 mil milhões de euros por ano, aumentar em 42 mil milhões de euros o volume anual de negócios do setor de gestão e reciclagem de resíduos na UE e criar mais de 400 mil postos de trabalho até 2020 ⁽⁷⁾.

Devido a várias limitações, muitos resíduos não podem ainda ser utilizados como substitutos das matérias-primas. Os requisitos dos sistemas de qualidade, as limitações técnicas e os condicionamentos legais, são algumas das limitações que levam à deposição dos resíduos em aterro, sem terem nenhum tipo de valorização [Castro, 2014]. A reciclagem é assim uma oportunidade para muitos países. Mas existem grandes diferenças nas taxas de reciclagem na Europa (Figura 1.1), em que muitos dos Estados Membros da UE precisarão de se esforçar para atingir a meta de 50 % de reciclagem de resíduos urbanos (RU) até 2020. Por outro lado, o excesso de capacidade das instalações de incineração em alguns países representa um desafio concorrencial para a reciclagem ⁽²⁾. Consideram-se RU os resíduos que constam no capítulo 20 da Lista Europeia de Resíduos (LER), resíduos domésticos, do comércio, indústria e serviços, incluindo as frações de recolha seletiva [Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. Diário da República, Série I-B, N.º 53, Ministérios da Economia, da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas, da Saúde e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente].

No que respeita às emissões de GEE na Europa, o sector de resíduos representa 2,9 % das emissões da UE. Em Portugal, esse valor era cerca de 12 % em 2011 [Marinheiro, 2013]. Entre 1990 e 2012, a Agência Europeia do Ambiente (AEA) indicou que houve uma melhoria da gestão dos RU na UE-27 ⁸ (países da UE mais a Suíça e a Noruega), o que levou à redução das emissões líquidas anuais de GEE em 57 milhões de toneladas de CO₂-equivalente. Os dois principais fatores responsáveis foram a redução das emissões de metano dos aterros e as emissões evitadas pela reciclagem (Marinheiro, 2013).

² “O Ambiente na Europa: Estado e perspetivas 2015 – Relatório síntese. Agência Europeia do Ambiente”. [Online].

⁵ “Políticas de Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - Orientações comunitárias e nacionais” [Online].

⁶ “Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas” [Online].

⁷ “Ambiente: Lixo torna-se ouro – como alguns Estados-Membros fazem dos resíduos um recurso”. Comissão Europeia – Comunicado de Imprensa. 16 de Abril de 2012. [Online].

⁸ UE-27 (1 de Janeiro de 2007 - 30 de Junho de 2013): UE-25 + Bulgária e Roménia.

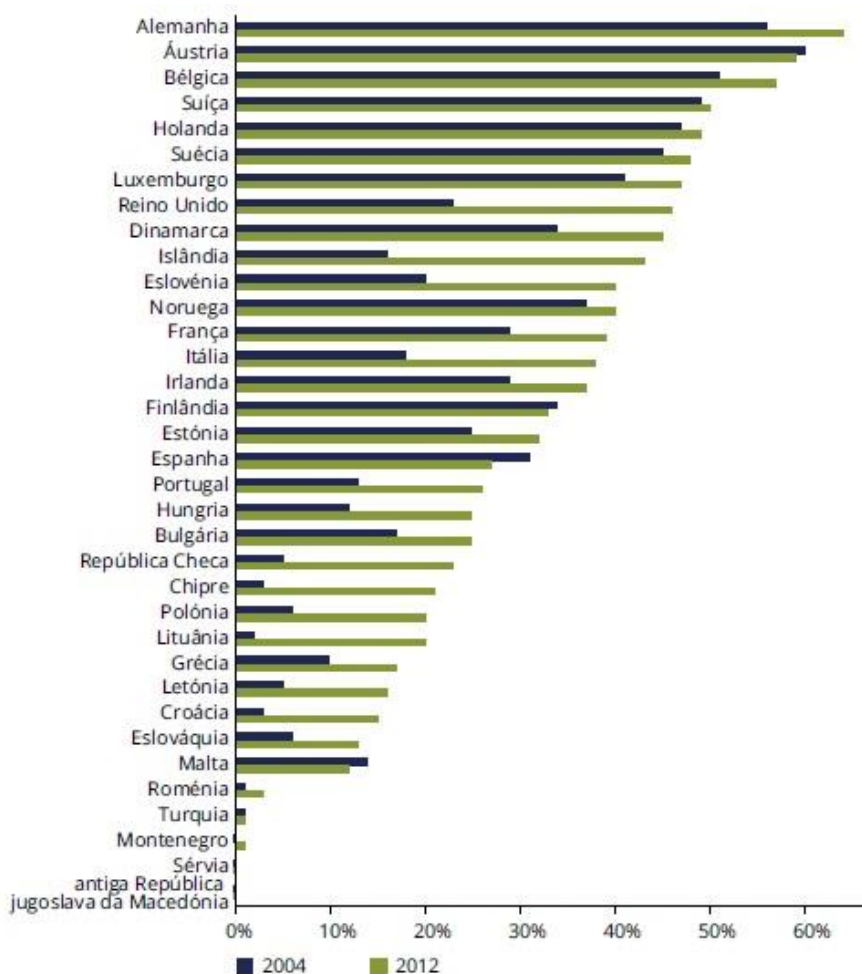


Figura 1.1 - Taxas de reciclagem de resíduos urbanos em países europeus, em 2004 e 2012. Nota: A taxa de reciclagem é calculada como percentagem dos resíduos urbanos gerados que são reciclados e compostados. Fonte: “O Ambiente na Europa: Estado e perspetivas 2015 – Relatório síntese. Agência Europeia do Ambiente”.

Em Portugal, o Plano Estratégico dos Resíduos Urbanos 2020 - PERSU 2020, define as orientações para a gestão dos sistemas de gestão de RU, com vista a atingir as metas europeias, e assenta nos seguintes princípios [Portaria n.º 187-A/2014, de 17 de Setembro. Diário da República, Série I, N.º 179, Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia], [PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável de recursos”. Agência Portuguesa Ambiente].

- Os resíduos geridos como recursos endógenos, minimizando os seus impactos ambientais e aproveitando o seu valor socioeconómico;
- A eficiência na utilização e gestão dos recursos primários e secundários, dissociando o crescimento económico do consumo de materiais e da produção de resíduos;
- A eliminação progressiva da deposição de resíduos em aterro, com vista à erradicação da deposição direta de RU em aterro até 2030;
- O aproveitamento do potencial do sector dos RU para estimular economias locais e a economia nacional;
- O envolvimento direto do cidadão na estratégia dos RU, apostando-se na informação e em facilitar a redução da produção e a separação, tendo em vista a reciclagem.

Portugal tem de duplicar a sua taxa de reciclagem de RU para cumprir a meta comunitária de 50 % em 2020. Para as entidades gestoras em Portugal, será difícil alcançar a meta dos 47 kg/(hab.ano) para a retoma de recicláveis através da recolha seletiva⁹.

Em Portugal Continental a produção de RU aumentou desde 2002 até 2012, tendo depois vindo a diminuir até 2012, conforme ilustrado na Figura 1.2. Em 2012, Portugal teve uma produção *per capita* de RU inferior à média da UE-27 que se quantifica em 500 kg/(hab.ano) (média da UE-27 calculada para o ano de 2011) [PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável de recursos”. Agência Portuguesa Ambiente].



Figura 1.2 - Produção de RU e captação em Portugal Continental no período 2002 – 2012. Fonte: [PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável de recursos”. Agência Portuguesa Ambiente]

Em 2002 o processo de eliminação das lixeiras foi concluído, e grande parte dos RU passaram a ser encaminhados para aterros e para a valorização energética (93 %). Nos anos seguintes, verificou-se um aumento da valorização orgânica e da reciclagem. Em 2012, 53,7 % dos RU produzidos em Portugal Continental foram encaminhados para aterro. Os restantes RU tiveram como destino a valorização energética (18,2 %), a recolha seletiva para a reciclagem (12,4 %) e a valorização orgânica (15,7 %) (Figura 1.3) [PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável de recursos”. Agência Portuguesa Ambiente].

Na reciclagem de materiais existe diferença entre fileira e fluxo. A fileira refere-se aos materiais que constituem os RU: vidro, papel e cartão, plástico e metal, e a matéria orgânica. O fluxo corresponde aos produtos componentes dos RU abrangidos por legislação específica, classificados com os códigos da Lista Europeia de Resíduos do capítulo 20: resíduos de embalagens, pilhas portáteis, resíduos de equipamentos elétricos e eletrónicos e óleos alimentares usados (OAU) (estes últimos com o código LER 20.01.25). Os óleos usados, os óleos industriais lubrificantes de base mineral, os óleos dos motores de combustão e dos sistemas de transmissão, os óleos minerais para máquinas, turbinas e sistemas hidráulicos e outros óleos que pelas suas características lhes possam ser equiparados não são considerados como RU [Martinho e Carneiro, 2000] ^{(10) (11) (12) (13)}.

⁹ Rodrigues, S. “PERSU 2020: Desafios para a Recolha” [Online].

¹⁰ Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. Diário da República, Série I-B, n.º 53, Ministérios da Economia, da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas, da Saúde e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente.

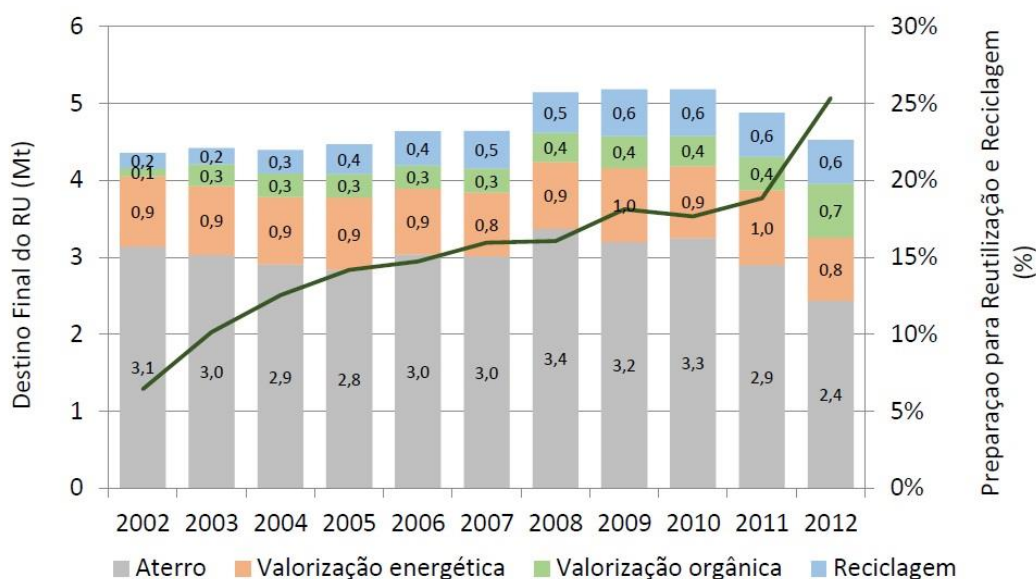


Figura 1.3 - Preparação para reutilização e reciclagem e destino final dos RU em Portugal Continental, durante o período 2002-2012. Fonte: PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável de recursos”. Agência Portuguesa Ambiente.

Em 2009, a produção anual estimada de OAU em Portugal era da ordem de 43 mil a 65 mil toneladas, das quais cerca de 62 % eram geradas no sector doméstico, 37 % no sector HORECA e uma fração residual na indústria alimentar ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾.

A recolha seletiva de OAU continua a ser decisiva para a sua correta gestão, e para a prevenção dos impactos ambientais que resultam da sua imprópria eliminação, que pode levar a problemas ambientais graves, a nível da poluição do solo e do meio hídrico (das águas subterrâneas e das águas superficiais). A sua indevida descarga na rede de águas residuais domésticas pode causar o entupimento, a obstrução e a corrosão das tubagens, e provocar o aumento da carga orgânica criando problemas no funcionamento nas estações de tratamento de águas residuais. A descarga de efluentes contendo OAU em linhas de água, provoca um aumento da carga orgânica afluente, reduzindo os teores de oxigénio disponível na água, com impactos negativos nas populações de organismos do meio aquático [Carrapato, 2010] ⁽¹⁵⁾.

Assim, torna-se fundamental que os OAU sejam depositados seletivamente em contentores adequados para o efeito, para posteriormente serem valorizados. Através da recolha seletiva podem ser recuperados e valorizados na produção de sabão ou de biocombustível (biodiesel). A valorização deste resíduo pode [Carrapato, 2010] ⁽¹⁴⁾ ⁽¹⁵⁾:

- contribuir com matéria-prima para diversas indústrias, com inúmeras aplicações na indústria química, petrolífera, cosmética e farmacêutica;
- reduzir a quantidade de OAU que são geralmente descarregados nas redes de águas residuais domésticas ou depositados em aterro;

¹¹ “Gestão de Resíduos Urbanos” [Online].

¹² Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro. Diário da República, Série I, N.º 171, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional.

¹³ Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho. Diário da República, Série I, N.º 116, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.

¹⁴ Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de Setembro. Diário da República, Série I, N.º 189, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional.

¹⁵ IGAMAOT 2013. Relatório temático campanha dos óleos alimentares usados 2013.

- ser uma opção atrativa para a indústria do biodiesel, reduzindo o custo da matéria-prima, e contribuindo para a redução da dependência nacional face ao petróleo, uma mais-valia para as políticas energéticas nacional e comunitária.

Em Outubro de 2013 a Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (FCUL) comunicou a escassez de sabão líquido nas instalações e a demora nos procedimentos no âmbito de Acordos Quadro a que estão obrigados para a aquisição de determinadas categorias bens e serviços. Segundo dados fornecidos, em 2012 a FCUL gastou em média 1500 litros/ano de sabão líquido e com um custo de cerca de 900€/ano. Como a Universidade de Lisboa (ULisboa) dispõe de um conjunto de 11 Unidades Alimentares, num total de cerca de 3954 lugares disponíveis a toda a comunidade académica, e também tem bares, snack-bares e restaurantes nas suas instalações [Pereira, 2008], torna-se assim um excelente laboratório para desenvolver medidas inovadoras para a gestão e valorização de resíduos em seu próprio benefício. Segundo dados fornecidos, em 2014 a cantina do C1, concessionada à Associação dos Trabalhadores da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa (ATFCUL) encaminham para a recolha selectiva cerca de 200 litros de OAU por mês a uma entidade certificada.

O presente trabalho surgiu no âmbito do projeto do Núcleo de Lisboa da Engenharia para o Desenvolvimento e Assistência Humanitária (EpDAH): RecicUL - reciclagem de óleos Alimentares Usados da EpDAH-Lx/UL, com parceria dos Serviços Partilhados da UL e dos Serviços Técnicos de Apoio da FCUL. Pretendeu-se estudar a viabilidade de conseguir produzir sabão líquido a partir de OAU provenientes de cantinas da ULisboa, com a finalidade deste vir a ser utilizado como produto de higiene para lavagem das mãos nas instalações sanitárias do *campus*. A EpDAH é uma Organização Não-Governamental para o Desenvolvimento (ONGD) portuguesa, sem fins lucrativos, que tem como principal missão a promoção voluntária, e solidária, do desenvolvimento humano, através da implementação de projetos de Engenharia. No entanto, a EpDAH suspendeu a sua atividade, pelo que atualmente é uma ONGD inativa, estando suspensos todos os seus projetos.

O sabão como produto emulsionante e tensioativo é capaz de dissolver substâncias orgânicas (gorduras), desempenhando um papel fundamental no dia-a-dia do ser humano, sendo um produto de grande importância a nível económico e social. A lavagem das mãos com sabão é uma prioridade nos comportamentos de higiene considerados como mais importantes para a saúde. Segundo um relatório da UNICEF, a meta dos Objetivos de Desenvolvimento do Milénio (ODM) para a água potável foi alcançada em 2010, mas em 2015, cerca de 663 milhões de pessoas ainda carecem de acesso a fontes de água potável seguras e 2,4 bilhões não têm instalações sanitárias. Este relatório revela que a lavagem das mãos com sabão tem um nível baixo em muitos países, especialmente na África subsaariana, onde a cobertura é no máximo 50% nos 38 países do estudo para os quais existem dados disponíveis (Figura 1.4). Os benefícios associados a uma melhor higiene através de água potável e saneamento estão bem estabelecidos nos novos Objetivos de Desenvolvimento Sustentável. Segundo o “Progress on Sanitation and Drinking Water: 2015 Update” da WHO/UNICEF (2015), as doenças relacionadas com a água e com o saneamento representam algumas das principais causas de morte de crianças menores de cinco anos. Todos os dias mais de 800 crianças com menos de cinco anos morrem de doenças evitáveis causadas pela falta de acesso à água, saneamento e higiene.

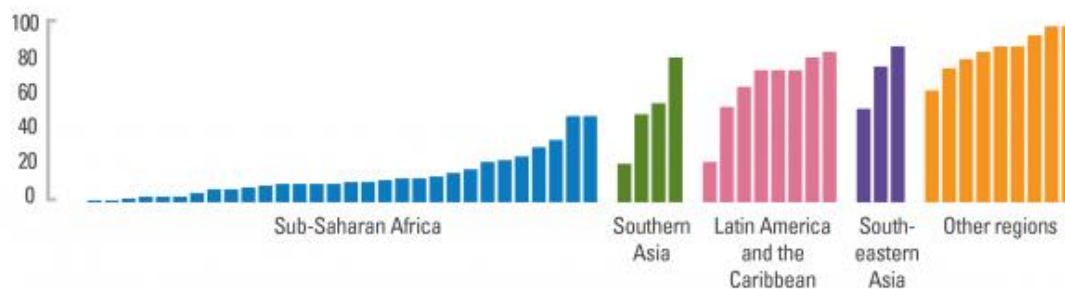


Figura 1.4 – Percentagem da população que dispõe de uma instalação para lavagem das mãos com água e sabão (2009-2014). Fonte: [WHO/UNICEF (2015) “Progress on Sanitation and Drinking Water: 2015 Update”]

Estudou-se viabilidade de conseguir produzir sabão líquido a partir de OAU provenientes de cantinas da ULisboa, com a finalidade deste vir a ser utilizado como produto de higiene para lavagem das mãos nas instalações sanitárias do campus. A presente dissertação encontra-se dividida em sete capítulos principais, que mostram uma sequência do trabalho desenvolvido. No capítulo 2 apresenta-se o circuito dos OAU, o enquadramento legislativo a que a gestão dos OAU está sujeita em Portugal, e a respetiva cadeia de responsabilidades, nomeadamente no caso da FCUL. No capítulo 3 definem-se quimicamente os óleos e gorduras, a reação de saponificação que dá origem ao sabão e as características da ação deste. A metodologia aplicada neste trabalho é descrita no capítulo 4, onde serão apresentados os materiais, reagentes e procedimentos para a caracterização do óleo alimentar (OA), do OAU e para a produção de sabão líquido a partir do OAU. Os resultados obtidos serão apresentados e discutidos no capítulo 5. No Capítulo 6 será apresentado um estudo de viabilidade para a produção de sabão líquido a partir dos OAU produzidos na FCUL. No capítulo 7 são apresentadas as principais conclusões e apresentadas as propostas para outros trabalhos ou para investigações futuras.

1.1 Casos de valorização de óleos alimentares usados na produção de sabão

Segundo Pereira (2008), foi testada a produção de sabão líquido reaproveitando os OAU da cantina da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto (FEUP) em produtos de higiene pessoal (sabões), estabelecendo um ciclo fechado dentro da faculdade. Na produção de sabão líquido foram usados o hidróxido de potássio (KOH) e o carbonato de potássio (K_2CO_3), e foram realizadas experiências por aquecimento com diferentes proporções de reagentes para identificar a melhor combinação para a obtenção de um sabão líquido com uma consistência idêntica ao comercializado no mercado. Foram testados aditivos naturais para melhorar o aroma do sabão final, através da incorporação de óleos essenciais de esteva, eucalipto e citrinos obtidos por extração sólido-líquido (Soxhlet), por destilação por extração simultânea e por destilação por arrastamento de vapor. Foi usada a casca de amêndoa, proveniente de resíduo de agricultura, como adsorvente para remoção de odores do OAU e como esfoliante a ser incorporado no produto final. O tratamento do OAU consistiu na adição de casca de amêndoa a um volume de OAU previamente lavado com água quente. Os óleos essenciais foram incorporados na casca de amêndoa, e adicionados na fase de maturação do sabão.

Fernandes (2009) seguiu a mesma metodologia para testar a produção de sabão líquido reaproveitando os OAU da cantina da FEUP. Na produção de sabão líquido foram realizadas

experiências com diferentes proporções de reagentes usando KOH, K₂CO₃, e cloreto de sódio (NaCl). Utilizou como filtro adsorvente cascas de amêndoa, de noz e ainda as respetivas cinzas, sendo testadas as várias possibilidades de combinação destas. Como aditivos do produto final incorporou na fase de maturação do sabão, extratos de folhas de eucalipto, extratos cascas de laranja e de limão, obtidos por extração a quente (refluxo). Foram ainda usados como aditivos açúcar, melão e hidratante, para testar a obtenção de sabões mais aceitáveis no aspeto e no aroma.

De acordo com Girgis (2004) a partir do resíduo do óleo de palma produzido nas fábricas de batatas fritas, produziu-se sabão. O OAU sofreu um pré-tratamento por salmoura e branqueamento com peróxido de hidrogénio (H₂O₂). Foi depois misturado com gordura de proveniência animal não comestível (sebo) e óleo da semente de palma para a produção de sabão, a temperatura de 95 ± 5 °C, saponificados com hidróxido de sódio (NaOH). De acordo com os resultados obtidos o autor recomenda a utilização dos OAU produzidos pelas fábricas de batata frita, uma vez que podem substituir até 30 % do sebo na produção de sabão. A fase de maturação do sabão foi de 6 meses à temperatura ambiente, com uma significativa melhoria das propriedades físicas do sabão.

O *Algonquin College* em Otava no Canadá produz com sucesso o *Dirty Duck Soap*¹⁶, um sabão sólido fabricado a partir de gordura animal de pato. A gordura de pato é proveniente dos resíduos das aulas de culinária da escola. O sabão produzido é vendido *online* e em loja própria. O sucesso deste produto é de tal forma que o *Algonquin College* acabou por produzir sabão a partir de gordura animal (porco, vaca, borrego, galinha, peru e cabrito) proveniente das aulas de culinária, criados a partir de poucos ingredientes e sob a divisa “waste not, want not”.

O “*Joo Soap – Eco soap studio*”¹⁷ é um projeto social de formação que ensina como transformar os óleos alimentares usados em sabão, de modo a causar impacto ambiental positivo através da diminuição do impacto dos resíduos dos óleos alimentares usados nos efluentes, através da sua reutilização e transformação em sabões ecológicos. O projeto produz sabão em pó, em barra, líquido, e vende o *kit* “faça-você-mesmo o seu sabão líquido”.

De acordo com Wildner e Hillig (2012) na Escola Municipal Infantil Solange Ana Copetti no Brasil, um trabalho conjunto com os profissionais de educação sobre a poluição provocada pelo despejo dos OAU na rede de efluentes domésticos, através de palestras sobre a temática dos OAU e através de oficinas de produção de sabão, produziu-se sabão sólido que foi vendido para uso doméstico.

O projeto “*The Shen-Keng Oil-To-Soap Community Reformation Project*”¹⁸ desenvolvido pela *Eco Warrior team – NTU Student Activity Division* e a *Leadership Development Program*. Taiwan consiste no desenvolvimento sustentável da comunidade Shen-Keng, que a partir dos OAU de fritar tofu que eram habitualmente despejados nos esgotos, produziram sabão sólido, que foi vendido para proveito da comunidade de Shen-Keng.

Uma equipa de voluntários da ONU ajudou a criar uma fábrica de produção de sabão na prisão de Kamina na República Democrática do Congo, ajudando na prevenção da transmissão do

¹⁶ <http://www.algonquincollege.com/hospitalityandtourism/dirty-duck-soap/> [Online].

¹⁷ <http://www.joosap.org/> [Online].

¹⁸ “The Shen-Keng Oil-To-Soap Community Reformation Project”. [Online].

ébola, através da distribuição de sabão e cloro, mostrando os membros da comunidade como lavar bem as mãos e evitar o contato com possíveis doentes¹⁹.

Um grupo de trabalho do *Illinois Biodiesel Initiative* na Universidade do Illinois usa a glicerina para fabricação de sabão líquido. A glicerina resulta da purificação do biodiesel, por sua vez produzido a partir dos óleos usados recolhidos nos refeitórios do *campus*. Trabalham para melhorar a fórmula do sabão líquido para lavagem da loiça, e projetam substituir também o sabão líquido nas instalações sanitárias das residências universitárias. Testaram também a versão sabão sólido. Já foi testado num dos refeitórios do *campus*. Só vendem no *campus* pois assim o embalamento e transporte têm baixo custo²⁰.

No *Institute of Environmental Sustainability* da Universidade de Loyola Chicago também produzem sabão a partir da glicerina. O “*BioSoap*” é vendido nas livrarias da universidade e noutras lojas do *campus*. Pretendem abastecer de sabão líquido todos os dispensadores de sabão do *campus* com o sabão. As receitas obtidas com a produção de biodiesel, com o sabão e com a fabricação de reatores de biodiesel feitos à medida, cobrem os custos de operação do *Biodiesel Program* onde estão inseridos²¹.

¹⁹ “Improving the life of prisoners”. [Online].

²⁰ “Campus food waste become campus soap” [Online].

²¹ “BioSoap” [Online].

Capítulo 2 – A gestão de óleos alimentares usados

Segundo o Plano Nacional de Gestão de Resíduos para o horizonte 2014-2020 [Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015. Diário da República, Série I, N.º 52/2015, 2º Suplemento, de 2015-03-16. Presidência do Conselho de Ministros], no que se refere às opções de prevenção e gestão de resíduos, deverá ter-se em conta princípio da hierarquia dos resíduos, respeitando a seguinte ordem de prioridades: a) prevenção e redução; b) preparação para a reutilização; c) reciclagem; d) outros tipos de valorização; e) eliminação. No caso dos fluxos específicos de resíduos, como é o caso dos OAU, a ordem de prioridades estabelecida por esta hierarquia, pode não ser verificada, desde que as opções adotadas se justifiquem pela aplicação do conceito de ciclo de vida aos impactes globais da produção e gestão dos resíduos em causa. Deve ser dada preferência às soluções que produzam o melhor resultado global em termos ambientais.

A gestão de resíduos obedece ao disposto no Regime Geral de Gestão dos Resíduos, o Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro, com as alterações introduzidas pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, na sua redação atual, na sua redação atual, bem como às Portarias que o regulamentam, nomeadamente a Portaria n.º 335/97, de 16 de maio, referente ao transporte rodoviário de resíduos dentro do território nacional, e a Portaria n.º 1023/2006, de 20 de setembro, que define os elementos a apresentar pelo requerente no âmbito do processo de licenciamento de gestão de resíduos.

A gestão de OAU obedece ao Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de setembro, englobando os OAU que são provenientes dos setores doméstico, industrial e setor HORECA. Os resíduos da utilização das gorduras alimentares animais e vegetais, das margarinas, dos cremes para barrar e do azeite, excluem-se do âmbito da aplicação deste Decreto-Lei. Este diploma legal cria um conjunto de normas que visam quer a implementação de circuitos de recolha seletiva, o seu correto transporte, tratamento e valorização, por operadores devidamente licenciados para o efeito, quer a rastreabilidade e quantificação de OAU [Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015. Diário da República, Série I, N.º 52/2015, 2º Suplemento, de 2015-03-16. Presidência do Conselho de Ministros]. Assenta no princípio da corresponsabilização e no envolvimento de todos os intervenientes no ciclo de vida dos óleos alimentares, como os consumidores, os produtores de OA, dos operadores da distribuição, dos produtores de OAU e dos operadores de gestão de resíduos (OGR). De salientar, a este respeito, as responsabilidades específicas atribuídas aos produtores de óleos alimentares em matéria de sensibilização e informação, bem como de investigação e desenvolvimento, no domínio da prevenção e da valorização de OAU. O circuito dos OAU (Figura 2.1) inicia-se no produtor que irá encaminhar o resíduo para um ponto de recolha onde será recolhido por um OGR devidamente licenciado. Os operadores são um interveniente primordial em todo este circuito, uma vez que são fundamentais no correto encaminhamento deste resíduo para unidades de valorização licenciadas. Alguns operadores procedem já a um tratamento prévio destes resíduos nas suas instalações por processos de filtração, decantação, centrifugação e armazenagem. As unidades de valorização licenciadas são na sua maioria industriais associados à indústria química e de lubrificantes, empresas de saponificação e mais recentemente unidades de produção de biodiesel.

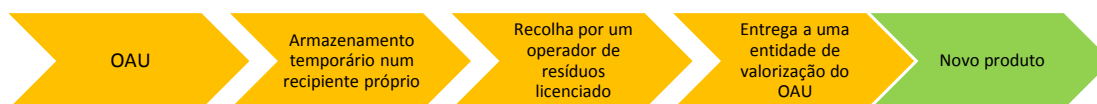


Figura 2.1 - Circuito geral de produção, recolha e valorização de óleos alimentares usados.

Os operadores envolvidos no ciclo de vida dos OAU são obrigados a reportar, através do sistema integrado de registo da Agência Portuguesa do Ambiente (SIRAPA), nos seguintes termos:

- a) Os produtores de OAU do sector industrial reportam a informação relativa às quantidades adquiridas de óleo alimentar novo, quantidades de resíduos gerados e quantidades recolhidas pelos OGR.
- b) Os OGR reportam a informação relativa às quantidades de OAU recebidas ou recolhidas, assim como a sua origem, as quantidades de OAU e respetivo destino.

Os produtores de OAU do setor HORECA são responsáveis pelo seu encaminhamento para um dos seguintes destinos:

- a) OGR devidamente licenciado nos termos do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro alterado pelo Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de junho, sem custos para o produtor ou detentor;
- b) Município respetivo, através dos pontos de recolha previamente indicados pelo mesmo.

O encaminhamento de OAU de um estabelecimento HORECA para o município respetivo, nos casos em que a produção diária de resíduos urbanos exceda 1.100 litros é feito nos termos de um acordo voluntário. Os estabelecimentos do setor HORECA devem divulgar ao público o encaminhamento dos OAU produzidos mediante a afixação em local visível do certificado de OAU.

O município ou o OGR que assegura o encaminhamento dos respetivos OAU emite um certificado de OAU, aos estabelecimentos do setor HORECA, com validade máxima de um ano.

No âmbito da gestão de OAU é proibida [19]:

- A introdução de OAU ou de substâncias recuperadas de OAU na cadeia alimentar;
- A descarga de OAU nos sistemas de drenagem, individuais ou coletivos, de águas residuais;
- A deposição em aterro de OAU, nos termos do regime jurídico da deposição de resíduos em aterro;
- A mistura de OAU com substâncias ou resíduos perigosos;
- A realização de operações de gestão de OAU por entidades não licenciadas nos termos do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro;
- A utilização, como combustível em veículos, de OAU que não cumpram os requisitos técnicos aplicáveis aos biocombustíveis previstos no Decreto-Lei n.º 62/2006, de 21 de março.

Excluem-se do âmbito de aplicação do presente Decreto-Lei os resíduos da utilização das gorduras alimentares animais e vegetais, das margarinas e dos cremes para barrar e do azeite,

definidos nos termos do Decreto-Lei n.º 32/94, de 5 de fevereiro, e do Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de junho.

Compete à Agência Portuguesa do Ambiente (APA), com base na informação disponível, organizar, atualizar e promover a divulgação da informação relativa aos operadores de recolha, transporte, tratamento e valorização licenciados, bem como dos municípios, associações municipais e sistema multimunicipais de gestão de resíduos urbanos ou seus concessionários, que efetuem a gestão de OAU.

Este Decreto-Lei também define responsabilidades aos produtores de OA para ações de sensibilização e informação, de investigação e desenvolvimento, no domínio da prevenção e da valorização de OAU [Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015. Diário da República, Série I, N.º 52/2015, 2º Suplemento, de 2015-03-16. Presidência do Conselho de Ministros].

Os municípios são responsáveis pela elaboração de Planos de Ação Municipais para a gestão de RU, e especificamente para a gestão de OAU, podendo colaborar na elaboração de planos de ação multimunicipais ou intermunicipais. São responsáveis por constituir e gerir as redes municipais de recolha seletiva de OAU provenientes do setor doméstico. Mas podem transmitir essa responsabilidade a outras entidades que promovam e administrem adequadamente as redes de recolha seletiva municipal. Ao transmitir estes resíduos a um OGR licenciado, cessa a responsabilidade dos municípios pelo transporte e posterior valorização dos OAU recolhidos [Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015. Diário da República, Série I, N.º 52/2015, 2º Suplemento, de 2015-03-16. Presidência do Conselho de Ministros].

A recolha de OAU não está sujeita a licenciamento, mas deve transportar os OAU acompanhados das respetivas guias de acompanhamento de resíduos (GAR) e encaminhá-los para OGR licenciados. Este encaminhamento não tem custos para os produtores. Não é exigida GAR se a recolha for feita pelo município, ou entidades a quem este tenha transmitido essa responsabilidade, e o transporte for para um ponto de recolha da rede seletiva municipal [IGAMAOT, 2013].

O transporte de OAU só pode ser realizado por OGR licenciados para o armazenamento temporário, tratamento, valorização ou eliminação de resíduos, em cuja licença sejam discriminadas as operações autorizadas para os resíduos com código LER 20.01.25. O transporte de OAU também é autorizado a quem tenha alvará de transporte rodoviário de mercadorias por conta de outrem, emitido pelo Instituto de Mobilidade dos Transportes Terrestres [IGAMAOT, 2013].

Os operadores envolvidos no ciclo de vida dos OA são obrigados anualmente a transmitir informação à APA, através da plataforma SIRAPA (Tabela 1) [IGAMAOT, 2013].

Tabela 2.1 - Comunicação que os operadores têm que transmitir através do SIRAPA. Fonte: [IGAMAOT, 2013]

Operador	Informação a transmitir
Produtores de OA	Quantidades colocadas no mercado por ano.
Municípios	Quantidades recolhidas e o seu encaminhamento.
Produtores de OAU do setor industrial	Quantidades adquiridas de OA novos, quantidade de resíduo gerado e quantidades recolhidas pelos OGR ou encaminhadas através dos municípios.
OGR	Quantidades de OAU recebidas ou recolhidas, assim como a sua origem, as quantidades de OAU valorizadas e o respetivo destino, e as quantidades de OAU enviadas para eliminação e o respetivo destino.

A fiscalização do cumprimento da legislação em vigor compete às Comissões de Coordenação e Desenvolvimento Regional (CCDR), à Autoridade de Segurança Alimentar (ASAE), e às autoridades policiais. A inspeção compete à Inspeção-Geral da Agricultura, do Mar, do Ambiente e do Ordenamento do Território (IGAMAOT) [Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015. Diário da República, Série I, N.º 52/2015, 2º Suplemento, de 2015-03-16. Presidência do Conselho de Ministros].

Na sequência de denúncias à APA e à Direcção-Geral de Energia e Geologia, relacionadas com a existência de recolhas ilegais de OAU, e práticas incorretas por gestores deste resíduo, em 2013 foi levada a cabo uma campanha conjunta que envolveu o IGAMAOT, ASAE, Serviço de Protecção da Natureza e do Ambiente da Guarda Nacional Republicana (SPENA-GNR), e Polícia de Segurança Pública (PSP) (Tabela 2.2). No entanto, não foi possível abranger todos os operadores que atuam no ciclo de vida dos OA e verificar o cumprimento dos pressupostos legais. As infrações mais frequentemente detetadas, no âmbito da gestão dos OAU, prenderam-se principalmente com a [IGAMAOT, 2013]:

- Ausência de licença para operações de gestão de resíduos;
- Não inscrição no SIRAPA;
- Falta de preenchimento e submissão do MIRR, MRRU ou Formulários de OAU (com informação relativa às quantidades de OAU recolhidos e/ou processados e destino final);
- Não identificação dos destinatários e dos destinos finais dos OAU;
- Certificados de OAU não emitidos (pelos municípios ou OGR) ou não afixados em local visível ao público (no setor HORECA e indústrias alimentares);
- Não preenchimento das GAR.

Tabela 2.2 - Ações de inspeção da Campanha dos OAU 2013. Fonte: [IGAMAOT, 2013]

Alvos por entidade	Nº alvos inspecionados	Nº de alvos com infrações	Nº de infrações relacionadas com a gestão dos OAU
OGR (IGAMAOT)	20	3	5
OGR (PSP)	5	0	0
OGR (GNR)	1	1	1
Municípios/SMAUT (PSP)	47	1	1
Municípios/SMAUT (GNR)	105	2	2
Supermercados (PSP)	129	18	20
Supermercados (GNR)	190	37	45
HORECA (ASAE)	112	25	10
HORECA (PSP)	10	6	7
HORECA (GNR)	3	0	0
Total	622	93	91

(*) Inclui supermercados e hipermercados (fora das grandes superfícies comerciais) e postos de abastecimento de combustíveis. (**) Dos 20 alvos a inspecionar pela IGAMAOT, 12 foram inspeções realizadas e 8 não foram cumpridas devido a encerramento da atividade ou por não se encontrar ninguém no local. Nota: SMAUT-Sistemas Municipais e Autarquias Aderentes.

2.1 A Faculdade de Ciências e a gestão de óleos alimentares usados

A FCUL assume um papel ativo na preservação do ambiente através da aplicação de boas práticas ambientais, da correta gestão dos resíduos, e para cumprimento das normas legais, a FCUL implementou uma política de gestão de resíduos perigosos resultantes das suas atividades⁽²²⁾. Os OAU não estão incluídos nesta política de gestão uma vez que não são considerados resíduos perigosos, e porque a FCUL efetivamente não produz este resíduo, uma vez que concessionaria as cantinas e bares a empresas ou associações. O fluxo de OAU é assim da inteira responsabilidade dos concessionários, que têm obrigatoriamente de ter um certificado de OAU, que encaminham este resíduo para um operador de gestão de resíduos devidamente licenciado nos termos do Regime Geral de Gestão de Resíduos.

O Refeitório Um da ULisboa e o Refeitório de Ciências são concessionados pelos Serviços de Ação Social da Universidade de Lisboa (SASULisboa) a empresas de *catering*. Quando uma cantina é explorada por uma empresa externa, através de uma prestação de serviços, deverá ser analisado o regime contratual celebrado entre ambas, para averiguar a quem compete a responsabilidade pela gestão dos resíduos produzidos. O registo de dados no MIRR deverá ser efetuado pela entidade responsável pela produção dos resíduos, isto é, quem desenvolve a atividade produtora dos mesmos, a menos que esta responsabilidade seja transferida contratualmente para terceiros.

De acordo com o artigo 6.º, alínea e) do referido Decreto-Lei, é proibida a realização de operações de gestão de OAU por entidades não licenciadas nos termos do Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de setembro. O ponto 1 do artigo 5.º do mesmo diploma refere que as operações de gestão de OAU encontram-se sujeitas a licenciamento, nos termos do Decreto-Lei n.º

²² “Eliminação de resíduos perigosos em Ciências” [Online].

178/2006, de 5 de setembro: as operações de armazenagem, triagem, tratamento, valorização e eliminação de resíduos. Não estão sujeitas a licenciamento as operações de recolha e de transporte de resíduos, bem como a de armazenagem de resíduos que seja efetuada no próprio local de produção por um período não superior a um ano e, ainda, as de valorização energética de biomassa.

Do artigo 11.º, ponto 1, do Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de setembro, entende-se que os produtores de OAU do setor HORECA são responsáveis por encaminhamento para um dos seguintes destinos: OGR licenciado ou para o respetivo município. Para poder atuar como entidade de valorização dos OAU produzidos pelas cantinas e bares concessionados, a FCUL deverá constituir-se como OGR licenciado junto de uma entidade licenciadora.

Autoridade Nacional dos Resíduos, no caso de operações efetuadas em instalações referidas no anexo I do Decreto-Lei n.º 69/2000, de 3 de maio, na redação que lhe foi dada pelos Decretos-Leis n.º 74/2001, de 26 de fevereiro, e 69/2003, de 10 de abril, pela Lei n.º 12/2004, de 30 de março, e pelo Decreto-Lei n.º 197/2005, de 8 de novembro; e às autoridades regionais dos resíduos, nos restantes casos de operações de gestão de resíduos, bem como nos casos de operações de descontaminação dos solos.

Ainda segundo o artigo 13.º, ponto 2, alíneas a) e b) do Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de setembro, os produtores de óleos alimentares promovem a execução de um programa bianual, remetido à APA até final de setembro do ano anterior ao biénio a que se reporta, prevendo ações de sensibilização e de informação do público, a realização de campanhas específicas, e ainda ações na área da investigação e desenvolvimento no domínio da prevenção e valorização dos OAU. Esta poderá ser outra forma da FCUL poder intervir na valorização dos OAU, sem a obrigatoriedade de se tornar um OGR licenciado.

As escolas e instituições de solidariedade social podem também ser pontos de recolha de OAU, desde que sejam integrados nas redes de recolha seletiva municipais de OAU e estejam acessíveis a um conjunto de produtores deste resíduo, contribuindo assim para as metas de disponibilização de pontos de recolha do Art.º 8.º do Decreto-Lei n.º 267/2009. O ponto de recolha trata-se de um local que deve ser acessível ao cidadão e ao operador de recolha, não deve implicar riscos para o ambiente nem para a saúde pública, e não deve impedir o normal funcionamento de uma grande superfície comercial, caso aplicável. No ponto de recolha vários produtores de OAU podem colocar esse resíduo, para depois ser recolhido e valorizado por um OGR licenciado. Para ser ponto de recolha, a FCUL teria que ser integrada na rede de recolha seletiva municipal de OAU. Como está acessível a um conjunto de produtores de OAU dentro da própria faculdade, poderá ser também uma opção assumir-se como ator principal na gestão de OAU em toda UL. Mas para realizar operações de valorização, teria sempre que ser um OGR licenciado.

Capítulo 3 – A química dos óleos e dos sabões

Os lípidos podem existir sob várias formas (triglicéridos, ceras, fosfoglicéridos, esfingolípido, esteróis e ésteres de ácidos gordos) das quais os mais abundantes são os triglicéridos ou gorduras comuns. Estas moléculas são as mais importantes fontes de armazenamento de energia química para a maioria dos organismos [Freitas e Figueiredo, 2000]. A maioria dos lípidos tem como componentes principais os ácidos gordos (ácidos orgânicos de cadeias longas, entre 4 a 20 átomos de carbono). Contêm um único grupo carboxilo e uma extremidade não polar que é responsável pela insolubilidade na água e pelo carácter oleoso. Os ácidos gordos diferem entre si pelo comprimento da cadeia e pela presença de ligações duplas, e pelo número e pela posição destas. Quase todos os ácidos gordos têm um número par de átomos de carbono, entre 16 ou 18. Quando a extremidade só tem ligações simples diz-se que são saturados, e quando existem ligações duplas chamam-se insaturados. Os ácidos gordos insaturados são os mais abundantes quer nos animais quer nos vegetais. Os ácidos gordos saturados com 12 a 24 átomos de carbono são sempre sólidos (ceras), enquanto os insaturados aparecem sob a forma de óleos [Freitas e Figueiredo, 2000], [Pimentel, 1978]. Como exemplo destes dois tipos de ácidos gordos, a Figura 3.1 apresenta as estruturas químicas do ácido oleico (saturado) e do ácido esteárico (insaturado), que diferem pela presença de uma ligação dupla entre os carbonos 9 e 10 (representada a azul escuro).

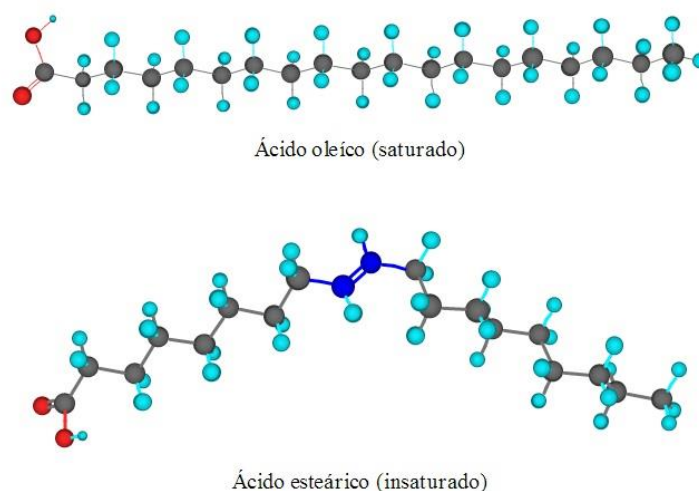


Figura 3.1 - Estrutura química de um ácido gordo saturado e de um insaturado. Fonte: [Freitas e Figueiredo, 2000]

Se só existe uma ligação dupla, ela ocupa esta posição central, típica nas cadeias da maioria dos ácidos gordos insaturados. Se existe mais do que uma, elas aparecem sempre entre o carbono 10 e o fim da extremidade. Quando existem várias ligações duplas na mesma cadeia elas nunca são conjugadas, mas sim separadas por um grupo metileno [Freitas e Figueiredo, 2000].

Existem ácidos gordos que não se encontram ligados às moléculas de glicerol, que se chamam ácidos gordos livres e podem representar entre 0,3 a 2,0% da composição dos óleos, e são responsáveis pela acidez dos óleos e gorduras. Esta composição química é bastante importante porque influencia as propriedades físicas essenciais do óleo, como a viscosidade, o ponto de fusão, a estabilidade térmica e o índice de cetano, permitindo assim prever o comportamento de um dado óleo vegetal e o seu potencial para a valorização [Carrapato, 2010].

A distinção dos óleos com base no seu grau de saturação ou insaturação e no tamanho das moléculas dos ácidos gordos que os constituem permite a sua classificação [Carrapato, 2010], [Pimentel, 1978]. Os óleos que possuem um elevado teor de ácido linoleico, como por exemplo o óleo de girassol, tendem a ser pouco resistentes à oxidação, sendo por isso mais facilmente degradados [Carrapato, 2010].

Tabela 3.1 - Composição em ácidos gordos de alguns óleos e gorduras. (a – número de átomos de carbono; b – número de duplas ligações). Fonte: [Morrisson e Boyd, 1978], [Barradas, 2013].

Óleo/Gordura	Ácido Gordo %(m/m)									
	a:b									
	12:0	14:0	16:0	16:1	18:0	18:1	18:2	18:3	20:4	≥20
Galinha	0,1	1-1,3	17-20,7	5,4	6-12	42,7	20,7	0,7-1,3	0,1	1,6
Porco	0,1	1-2	23,6-30	2,8	12-18	40-50	7-13	0-1	1,7	1,3
Vaca	0,1	3-6	23,3-32	4,4	19-25	37-43	2-3	0,6-0,9	0,2	1,8
Peixe	0,2	6,1	14,3	10,0	10-13	15,1	1,4	0,7	0,7	56,5
Soja	-	0,1	6-10,2	-	2-5	20-30	50-60	-	-	-
Colza	0,2	0,1	3,9	0,2	1,7	60,0	18,8	9,5	-	4,0
Milho	-	1-2	8-12	0,1	2-5	10-49	34-62	0,7	-	2,0
Azeite	-	-	9-10	-	2-3	73-84	10-12	vestígios	-	-
OAU ⁽⁶⁾	-	0,05	7,46	0,10	2,97	33,52	54,79	0,31	-	0,70

Os triglicéridos são ésteres de glicerol (1,2,3-propanotriol, $C_3H_8O_3$) com três moléculas de ácidos gordos (Figura 3.2) [Carrapato, 2010], [Fernandes, 2009], [Pereira, 2008], [Freitas e Figueiredo, 2000], [Pimentel, 1978], [Morrisson e Boyd, 1978], [Gil e Cardoso, 1989]. Caso o éster de glicerol tenha apenas um ácido gordo chama-se monoglicérido, no caso de ter duas cadeias de ácidos gordos é um diglicérido e se tiver três, é um triglicérido [Carrapato, 2010]. Se moléculas de ácidos gordos são iguais ($R_1 = R_2 = R_3$) chamam-se triglicéridos simples, se são diferentes, chamam-se triglicéridos mistos [Freitas e Figueiredo, 2000].

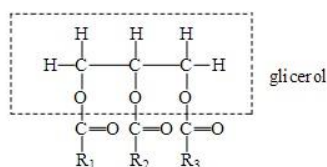


Figura 3.2 - Molécula de glicerol. Fonte [Freitas e Figueiredo, 2000]

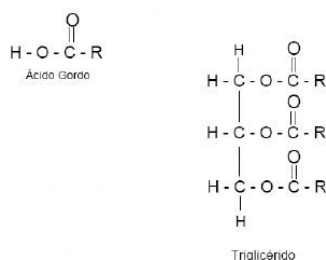


Figura 3.3 - Molécula de ácido gordo e triglicérido. Fonte: [Barradas, 2013]

Na maioria das gorduras naturais utilizadas na nossa alimentação, como o azeite e a manteiga, coexistem as duas espécies de triglicéridos. No caso particular em que os três ácidos gordos são saturados, os triglicéridos de que fazem parte têm um aspeto de sólido gorduroso, à temperatura ambiente. Quando todas as cadeias de ácidos gordos são insaturadas o triglicérido é líquido, quando conservado à temperatura ambiente.

Segundo o Decreto-Lei n.º 343/88, de 28 de setembro, se o óleo comestível possuir um teor de ácido linolénico (C 18:3) inferior ou igual a 2 % é considerado um óleo para tempero e fritura, e um óleo só para tempero se for superior a 2 %. Segundo a NP 2037:2004 e o Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de junho, as principais características gerais da qualidade de um OA são as que se resumem nas tabelas seguintes.

Tabela 3.2 - Características organolépticas de qualidade de um óleo alimentar. Fonte: [NP 2037:2004 Gorduras e óleos alimentares] e Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho

Caraterística	Descrição
Cor	Característica do produto designado; amarelo claro a acastanhado ou por vezes esverdeado
Aspeto	Líquido à temperatura de 20°C; líquido oleoso límpido e sem depósito à temperatura de 20°C
Cheiro/Aroma e Sabor	Característicos do produto designado e isento de aroma e sabor estranhos e de ranço; característico, praticamente inodoro, insípido, isento de aromas ou sabores estranhos e de ranço à temperatura de 20°C e isento de cheiros anormais quando aquecido a 180°C.

Tabela 3.3 - Características físico-químicas de um OA. Fonte: [NP 2037:2004 Gorduras e óleos alimentares] e Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho

Acidez (% ácido oleico)	Limite máx. 0,3
Índice de acidez (expresso em mg de KOH/g)	Gorduras e óleos virgens – máx. 4; Gorduras e óleos refinados – máx. 0,6
Teor em água e % de matéria volátil a 105 °C	Limite máx. 0,1

A degradação ou alteração dos óleos durante a fritura é resultado de um complexo conjunto de reações químicas tais como a oxidação pelo oxigénio, a polimerização por temperaturas muito elevadas (> 200 °C) e a hidrólise por ação do calor [NP 2037:2004 Gorduras e óleos alimentares] ⁽²³⁾. A oxidação é a reação do oxigénio com o óleo, com a formação de álcoois e ácidos entre outros produtos, cuja velocidade está dependente da temperatura, e que pode resultar no aparecimento abundante de espuma no óleo e cheiro/sabor a ranço ⁽²³⁾. A polimerização é uma reação que ocorre nos óleos sujeitos a elevadas temperaturas, com formação de moléculas de grandes dimensões (polímeros) ⁽²³⁾. A hidrólise é uma reação do óleo com a água com formação de diglicéridos de ácidos gordos livres, que está muito dependente da quantidade de água do alimento introduzido, da temperatura, do número de utilizações óleo e da

²³ “Óleos de Fritura” ASAE [Online].

sujidade do óleo ⁽²³⁾. Se a hidrólise for realizada com NaOH ou KOH, o fenómeno é designado por saponificação, e dá origem a sabões, sais sódio (Na^+) ou de potássio (K^+), em vez de ácidos gordos [Freitas e Figueiredo, 2000], [Gil e Cardoso, 1989]. Os sais de sódio, potássio ou lítio dos ácidos alifáticos de cadeia comprida C15 a C18 constituem sabões [Arnaud, 1979].

Tabela 3.4 – Valores de densidade relativa Índice de saponificação de um OA. Fonte: [Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho]

Tipo	Densidade relativa (x °C/ água a 20 °C)	Índice de saponificação (mg KOH/g de óleo)
Óleo de amendoim	0,912-0,920 x = a 20 °C	187-196
Óleo de babassu	0,914-0,917 x = a 25 °C	245-256
Gordura de coco	0,908-0,921 x = a 40 °C	248-265
Óleo de algodão	0,918-0,926 x = a 20 °C	189-198
Óleo de grainha de uva	0,920-0,926 x = a 20 °C	188-194
Óleo de milho	0,917-0,925 x = a 20 °C	187-195
Óleo de mostarda	0,910-0,921 x = a 20 °C	168-184
Gordura de palma	0,891-0,899 x = a 50 °C	190-209
Gordura de palmiste	0,899-0,914 x = a 20 °C	230-254
Oleína de palma	0,899-0,920 x = a 40 °C	194-202
Estearina de palma	0,881-0,891 x = a 60 °C	193-205
Óleo de colza com baixo teor em ácido erúico	0,914-0,920 x = a 20 °C	182-193
Óleo de cártamo	0,922-0,927 x = a 20 °C	186-198
Óleo de cártamo com alto teor em ácido oleico	0,913-0,919 x = a 20 °C	186-194
Óleo de sésamo (óleo de gergelim)	0,915-0,924 x = a 20 °C	186-195
Óleo de soja	0,919-0,925 x = a 20 °C	189-195
Óleo de girassol	0,918-0,923 x = a 20 °C	188-194
Óleo de girassol com alto teor em ácido oleico	0,909-0,915 x = a 25 °C	182-194

Apesar da reação de saponificação ser apresentada como uma única reação, mas ocorre em dois passos distintos: 1) pressupõe a quebra de ligações da molécula de triglicerídeos pela hidrólise alcalina; 2) dessa quebra resulta a formação do álcool (glicerol); 3) e a porção de ácido gordo da molécula forma um sal pela presença de KOH em solução [Dias, 2013].

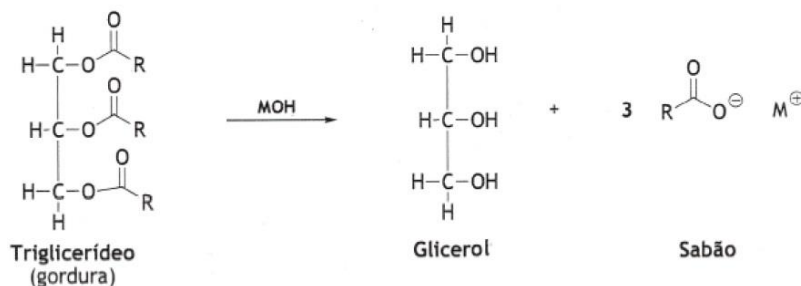


Figura 3.4 - Reação de saponificação. Nota: MOH representa o hidróxido alcalino. Fonte: [Dias, 2013]

3.1 A ação de limpeza do sabão

A ação detergente dos sabões é um assunto extremamente complicado. O sabão tem uma parte hidrófila que apresenta características polares e que tende a torná-la solúvel na água, e uma parte hidrocarbonada, hidrófoba, não polar, que tende a torná-la solúvel em óleos. Em solução aquosa os iões orientam-se com os extremos à superfície, solvatados por moléculas de água. À estrutura aproximadamente esférica dá-se o nome de micela (Figura 3.5). O centro da micela é uma região de baixa polaridade que pode admitir a presença de substâncias não polares insolúveis em água [Arnaud, 1979], [Gil e Cardoso, 1989]. Quando uma gordura entra em contacto com a água em que existe sabão, a gordura fica rodeada de moléculas de sabão. Os extremos hidrófobos da molécula de sabão penetram na gordura e os extremos hidrófilos interagem com as moléculas da água. Este processo origina gotículas em suspensão (emulsão) que são facilmente arrastadas pela água [Gil e Cardoso, 1989].

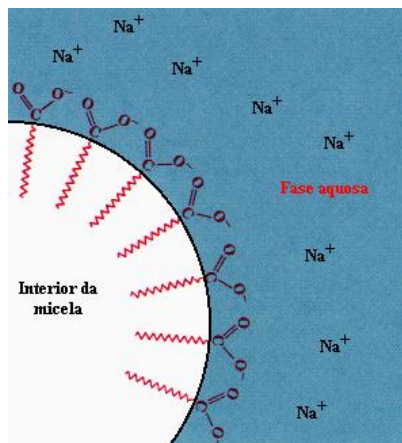


Figura 3.5 - Micela. Fonte: [Arnaud, 1979] [Gil e Cardoso, 1989].

Esta dualidade de carácter confere um comportamento muito particular, que se traduz por propriedades tensoativas, isto é, a aptidão para modificar a tensão superficial dos líquidos [Pimentel, 1978].

O tipo de gordura e o comprimento da cadeia carbonada determinam as diferentes propriedades dos sabões obtidos. As gorduras de animais que têm cadeias longas de 18 carbonos resultam num sabão muito duro e insolúvel, enquanto as gorduras com cadeias de 10 carbonos ou menos

não são utilizadas na produção de sabão, pois causam irritação na pele e podem ter odores desagradáveis [Fernandes, 2009].

O pH alcalino indica maior ação de limpeza porque as micelas apresentam maior afinidade com o OH. Para fins dermatológicos o pH ideal deverá ser cerca de 5,5, próximo do pH da pele.

3.2 Composição do sabão líquido doméstico

Cada ingrediente químico de um produto tem uma função específica, conferindo-lhe cor ou aroma, ou podem promover a sua dissolução em água. Apresentam-se as principais famílias de ingredientes químicos, muitos deles presentes num sabão líquido comercial, e as suas funções:

- Abrasivo - ajuda a eliminar uma variedade de sujidade de diferentes superfícies, através da acção mecânica;
- Adjuvantes - reduzem o efeito da dureza da água através da eliminação de iões de cálcio e magnésio e aumentam a eficácia do detergente:
 - Carbonato de Sódio - melhora a eficiência da lavagem, aumentando o pH da solução de lavagem. O carbonato de sódio também é "adjuvante" na solução de lavagem através da eliminação da dureza da água, por precipitação dos sais de cálcio e magnésio insolúveis;
 - Silicatos Alcalinos - o silicato de sódio pode ser utilizado como inibidor de corrosão em produtos para as máquinas de lavar louça e roupa. Protege o interior metálico e as superfícies em esmalte das máquinas contra a corrosão;
 - Citratos - o citrato de sódio é utilizado como um adjuvante nos produtos sem fosfato, tais como, produtos para lavagem de roupa normal, produtos de limpeza de superfícies duras, produtos de lavagem de louça à mão e na máquina;
 - Policarboxilatos - são polímeros solúveis em água que têm uma elevada capacidade de absorver catiões bivalentes em superfícies sólidas;
 - Fosfatos - o tripolifosfato de sódio é um adjuvante inorgânico do tipo sequestrante. O tripolifosfato de sódio retira os iões da dureza da água de lavagem por sequestração;
- Agentes oxidantes - os detergentes eliminam as nódoas por oxidação (branqueamento).
 - Agente de branqueamento à base de cloro - o hipoclorito de sódio é branqueador de cloro normalmente conhecido. Durante a utilização, decompõe-se para formar água e cloreto de sódio;
 - Agente de branqueamento à base de oxigénio - os agentes de branqueamento à base de oxigénio, tal como o peróxido de carbonato de sódio, são utilizados em produtos para lavagem da roupa e produtos de limpeza como branqueadores. Durante a lavagem, o peróxido é consumido e o carbonato permanece;
- Agentes de controlo da viscosidade - Controlam a espessura do produto;
- Agentes de volume - adicionados para aumentar o volume de um produto através da diluição, de modo a que possa ser aplicado na concentração correcta;
- Aglutinantes - substâncias que são adicionadas para fornecer propriedades de aderência para que os sólidos se mantenham unidos (pastilhas);
- Ajustadores de pH - adicionados para controlar a acidez ou alcalinidade dos produtos;
- Conservantes - protegem os produtos do crescimento microbiano e da deterioração;

- Corantes - ingredientes que podem colorir o produto;
- Enzimas - as enzimas são catalisadores que aceleram certas reacções químicas, tais como os processos de digestão e crescimento. No sector dos detergentes, as enzimas comerciais são utilizadas para garantir um maior grau de eliminação de nódoas, de brancura, de cuidado dos tecidos e da cor, e melhorar a eficácia de limpeza;
 - Mananase - degradam as nódoas que contêm manano (molho de churrasco, chocolate, gelado, pasta de dentes, e outros);
 - Celulase - melhoram a limpeza geral, reduzindo a redeposição de partículas de sujidade, tais como a fuligem, o barro e a ferrugem nos tecidos de algodão. Além disso, as celulasas também cuidam do tecido e da cor;
 - Lipase - degradam as nódoas de gordura;
 - Amilase - degradam o amido presente nas nódoas;
 - Protease - degradam as proteínas presentes nas nódoas;
- Fontes de Alcalinidade - aumentam a alcalinidade do produto para facilitar a dissolução da sujidade;
- Fragrâncias - dão um aroma agradável ao produto na embalagem e durante a utilização;
- Hidrótopos - aumentam a solubilidade do tensoactivo no produto;
- Inibidores de corrosão - adicionados para prevenir a corrosão;
- Percursos branqueadores - reagem na lavagem para gerar acção branqueadora;
- Activadores branqueadores - aumentam a eficácia do componente branqueador de um detergente, tornando-o também eficaz mesmo a baixas temperaturas;
- Percursos de branqueamento - reagem na lavagem para gerar acção branqueadora;
- Catalizadores Branqueadores - aumentam a eficácia do componente branqueador de um detergente, tornando-o também eficaz mesmo a baixas temperaturas;
- Sequestrantes - reagem com os iões metálicos livres, impedindo-os de causar efeitos adversos na eficácia, aparência ou estabilidade do produto;
- Fosfanatos - são quelatos orgânicos do tipo sequestrante. Eliminam os iões metálicos da água da lavagem por quelação, para impedir que interfiram com outros processos;
- Solventes - utilizados para dissolver outros ingredientes;
- Tensoactivos - utilizados para alterar a tensão superficial da água para ajudar a limpar, a molhar as superfícies, à formação de espuma e emulsificação;
 - Sabões - sais de ácidos gordos. Podem ser adicionados ao produto na forma de ácidos gordos; na matriz do produto serão formados os sais. Os sabões são tensoactivos normalmente utilizados em produtos para a lavagem da roupa e nos produtos de limpeza;
 - Tensoactivos Anfotéricos - estes tensoactivos são muito suaves tornando-os particularmente adequados para utilizar nos produtos de higiene pessoal e de limpeza doméstica. Podem ser aniónicos (carga negativa), catiónicos (carga positiva) ou não iónicos (sem carga) em solução, dependendo da acidez ou do pH da água;
 - Tensoactivos catiónicos - os tensoactivos catiónicos proporcionam aos amaciadores e aos detergentes com amaciador a propriedade de amaciar os tecidos. A sua principal utilização nos produtos de lavagem da roupa é nos amaciadores. Nos produtos de limpeza domésticos e das casas de banho, os tensoactivos catiónicos contribuem com propriedades de desinfecção;
 - Tensoactivos não iónicos - estes tensoactivos não têm carga eléctrica, o que os torna resistentes à desactivação da dureza da água. São excelentes

- desengordurantes utilizados em produtos de lavagem da roupa, de limpeza doméstica e líquidos de lavagem de louça à mão;
- Tensoactivos aniónicos - estes tensoactivos são particularmente eficazes na limpeza de manchas de óleo e argila. Podem reagir na água da lavagem com os iões da dureza da água carregados positivamente o que pode levar à sua desactivação parcial;
- Água - utilizada para dissolver outros ingredientes.²⁴

A Tabela 3.5 apresenta a composição de um sabão líquido comercial para lavagem das mãos.

Tabela 3.5 - Composição de um sabão líquido comercial

Água
Lauril éter sulfato de sódio
Lauril Sulfato de sódio
Laureth-2
Laureth-4
PEG-40 óleo de rícino hidrogenado
Cloreto de sódio
Cocamidopropyl betaine (CAPB)
Glicerina
Benzoato de sódio
Sulfato de sódio
Ácido cítrico
Perfume
Estearato de glicol
Gliceril oleato
Sorbato de potássio
Estireno/ Acrilato Copolímero
Trideceth-9 agente surfactante
Linalol
Butiloctanol
Ácido linoleico
Lauryl methyl Gluceth-10 hydroxypropyl dimonium chloride
Óleo obtido da Olea Europaea
Propilenoglicol
CI 15985
CI 19140
CI 42090
Tocoferol

²⁴ <http://pt.cleanright.eu/index.php>

Capítulo 4 – Metodologia

Um óleo alimentar é constituído pela mistura de dois ou mais óleos vegetais refinados em conjunto ou isoladamente, como o girassol, o milho, a soja ou o amendoim. De um modo geral, o óleo alimentar é uma gordura de origem vegetal que se encontra no estado líquido à temperatura ambiente de 20°C [NP 2037:2004 Gorduras e óleos alimentares] e que tem na sua composição, maioritariamente, ácidos gordos totais. A diferente composição de ácidos gordos determina as características do óleo alimentar, fazendo com que uns sejam mais adequados para fritar do que outros.

Após a sua utilização para a confeção de alimentos por fritura, são adicionados ao óleo elementos que vêm alterar as suas características, como é o caso do aparecimento de partículas em suspensão, apresentar fumos, fuligens e cinzas em suspensão que lhe atribuem uma cor escura quando aquecido acima de 250 °C. O processo de fritura altera a sua natureza física e química, uma vez que o óleo fica em contacto com o ar e com a água proveniente dos alimentos, iniciando um processo de degradação, onde ocorrem reações químicas como a hidrólise, a oxidação e a polimerização²⁵.

Como o objetivo principal deste trabalho foi produzir um sabão líquido a partir de um OAU, e como a sua composição era desconhecida, foi necessário proceder à caracterização tanto do OA como do OAU, para determinar a sua qualidade e decidir qual o tratamento a que teria de ser sujeito. A escolha da metodologia fez-se segundo o disposto nas Normas Portuguesas (NP) e nas da *International Organization for Standardization* (ISO) em vigor, apropriadas para óleos e gorduras animais e vegetais, nomeadamente:

- Densidade relativa a 15 ou 20°C NP 938:1988
- Teor de humidade e matérias voláteis NP EN ISO 662:2016
- Índice de acidez e acidez dos ácidos gordos livres NP EN ISO 660:2009
- Índice de saponificação EN ISO 3657:2013

De forma a simplificar a caracterização física e química do OA e do OAU, tendo em vista simplificar o objetivo do trabalho, optou-se por limitar a metodologia a um número reduzido de parâmetros, e não analisar outros índices que avaliam um óleo alimentar, como o teor de impurezas insolúveis ou o índice de iodo.

A metodologia utilizada no tratamento das amostras de OAU e na remoção de odores (filtro natural com características de adsorção impregnado de óleo essencial de laranja) foi adaptada dos trabalhos de [Fernandes, 2009] e [Pereira, 2008] para a produção de um sabão líquido. Tomou-se como referência as concentrações de OAU e de reagentes do melhor método de produção de sabão líquido encontrado por estes autores.

Para a produção de sabão líquido optou-se pela adição de uma base forte, KOH, responsável pela reação de saponificação, enquanto o carbonato de potássio tem a função de manter a consistência do sabão líquido obtido.

O sabão líquido foi produzido a partir do OAU através de uma reação de saponificação com o KOH [INETI, 2001]. O KOH é uma base muito utilizada na indústria, no fabrico de sabão líquido e de cremes de barbear. A reação de saponificação foi feita através de dois tipos de processos: com aquecimento da mistura da base forte com o óleo, e sem aquecimento.

²⁵ “Óleos de Fritura” ASAE [Online]

Todos os reagentes utilizados tinham pureza analítica. Os ensaios laboratoriais do presente trabalho foram realizados no laboratório de Química Inorgânica da Faculdade de Ciências da Universidade de Lisboa. No procedimento laboratorial, foram seguidas as normas de segurança em laboratório, tendo em conta o Manual de Segurança em Laboratórios do Departamento de Química e Bioquímica em vigor, assim como as regras da eliminação de resíduos em laboratório.

4.1. Amostras de óleo

As amostras de óleo foram provenientes do Refeitório Um da Universidade de Lisboa situado na Avenida Professor Gama Pinto, e do Refeitório de Ciências situado no edifício C7 da FCUL. Foram recolhidas amostras de óleo alimentar novo de composição desconhecida (OA), e do mesmo óleo alimentar após utilização, com um número indeterminado de operações de fritura (OAU). As amostras supracitadas passarão a ter a seguinte designação simplificada no decorrer deste trabalho:

- OA C1 amostra de óleo alimentar proveniente do *Refeitório Um*;
- OAU C1 amostra de óleo alimentar usado proveniente do *Refeitório Um*;
- OA C7 amostra de óleo alimentar proveniente do *Refeitório de Ciências*;
- OAU C7 amostra de óleo alimentar usado proveniente do *Refeitório de Ciências*.

4.1.1 Tratamento das amostras de óleo

Para a recolha e preparação da amostra de OA, segundo a Norma EN ISO 661:2003 [42] para óleos e gorduras animais e vegetais, uma vez que o óleo era límpido e sem sedimento, bastou uma homogeneização do conteúdo por agitação do recipiente onde este se encontrava, para que a utilização da toma da amostra fosse representativa.

Para o OAU, uma vez que este apresentava turbidez e sedimentos, foi também homogeneizado o conteúdo por agitação do recipiente [EN ISO 661:2003]. As amostras de OAU foram ainda sujeitas a processos de separação para a remoção dos sedimentos e das impurezas solúveis em água, e ainda submetidas à separação e remoção da própria água do processo.

4.1.1.1 Material

Kitasato de 500 mL

Funil de Büchner

Papel de filtro comercial

Sistema de filtração a vácuo

Copos precipitação 300 mL

Termómetro analógico com gama de temperaturas -10 °C a 110 °C e resolução de 1 °C

Vareta de vidro

Placa de aquecimento e agitação (P Selecta Agimatic-N)

Agitador magnético

Pinça madeira

Suporte universal

Argola metálica

Ampola de decantação

Exsicador

4.1.1.2 Reagentes

Água destilada

4.1.1.3 Procedimento experimental

As amostras de OAU foram deixadas em repouso durante duas semanas, deposição das impurezas sólidas (decantação sólido-líquido). Após esse tempo, fez-se a filtração a vácuo do OAU para um copo de precipitação, onde foi adicionada água destilada na proporção 1:1. Aqueceu-se a mistura a cerca de 95 °C sob agitação magnética (700 RPM) durante 30 minutos. A temperatura foi monitorizada por um termómetro.



Figura 4.1 - Mistura dos OAU com água em aquecimento e agitação

Após o arrefecimento da mistura, esta foi transferida para uma ampola de decantação e agitada vigorosamente. A mistura permaneceu em repouso duas semanas até à visível separação das duas fases (óleo e água) seguida de uma decantação líquido-líquido. Destapou-se a ampola para possibilitar o escoamento da água para um copo de precipitação, através da abertura da torneira da ampola. O óleo foi retirado pelo topo da ampola para um copo de precipitação.



Figura 4.2 – Colocação das amostras na ampola de decantação.



Figura 4.3 - Amostras na ampola de decantação após duas semanas de repouso.

Para retirar algum conteúdo de água ainda existente, mantivemos as amostras de OAU no exsiccador até à sua utilização. As tomas de amostra de OAU foram então usadas nos restantes procedimentos deste trabalho.

4.2. Preparação das soluções de KOH e HCl e sua padronização

4.2.1 Material

Bureta de 25 mL

Copos de precipitação

Balões volumétricos das volumetrias pretendidas (200 mL, 1000 mL)

Suporte universal

Funil

Vareta

Placa de aquecimento e agitação (P Selecta Agimatic-N)

Balança analítica de precisão 0,0001 g (Mettler Toledo AG104)

Vidro de relógio

Espátula

Erlenmeyers de 250 mL

Pipeta de 25 mL

4.2.2 Reagentes

Hidróxido de potássio (KOH)

Hidrogenoftalato de potássio ($\text{C}_8\text{H}_5\text{KO}_4$)

Ácido clorídrico (HCl) 37 %

Água destilada

Solução alcoólica de fenolftaleína ($\text{C}_{20}\text{H}_{14}\text{O}_4$)

Etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) $\geq 99,8$ %

4.2.3 Procedimento experimental

4.2.3.1 Preparação da solução alcoólica de KOH 0,5 M

Pesou-se $5,660 \pm 0,001$ g de KOH e dissolveu-se em 50 mL de etanol absoluto com agitação e um ligeiro aquecimento. Após arrefecimento transferiu-se para um balão volumétrico e perfez-se com água destilada até 200 mL.

4.2.3.2 Padronização da solução KOH 0,5 M com hidrogenoftalato de potássio

Pesou-se rigorosamente $1 \pm 0,001$ g de hidrogenoftalato de potássio previamente seco na estufa. Dissolveu-se no menor volume de água num erlenmeyer. Adicionou-se 3 gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com a solução de KOH $\approx 0,5$ M até à viragem do indicador.

4.2.3.3 Preparação da solução de KOH 0,1 M

Esta solução foi preparada por diluição da solução de KOH $\approx 0,5$ M. Retirámos 20 mL da solução de KOH 0,5 M para um balão volumétrico de 100 mL e perfez-se com água destilada.

4.2.3.4 Preparação da solução de HCl 0,5 M

Medimos 2,07 mL de HCl 37 % para um balão volumétrico de 50 mL que já continha aproximadamente 40 mL de água destilada. Perfez-se com água destilada e homogeneizou-se a solução.

4.2.3.5 Padronização da solução HCl 0,5 M com solução de KOH 0,5 M

Num erlenmeyer adicionou-se 10 mL de solução HCl \approx 0,5 M e 3 gotas de indicador fenolftaleína. Titulou-se com a solução de KOH \approx 0,5 M até à viragem do indicador.

4.3. Caraterização físico-química das amostras de óleo

4.3.1 Determinação da densidade relativa

A densidade de um óleo é a relação existente entre o peso de um determinado volume de óleo e o peso de igual volume de água, medidos à mesma temperatura. A densidade de líquidos pode ser determinada por picnometria, através da medição da massa do líquido que ocupa um volume conhecido a uma temperatura de 20 °C. Os picnómetros são utilizados para a determinação da densidade de líquidos viscosos, utilizando o princípio da determinação da massa de líquido contido, tendo em conta o volume do picnómetro. Através da densidade é possível verificar se o óleo foi adulterado com a adição de água ou outras substâncias dissolvidas. A densidade para os triglicéridos diminui com a diminuição do seu peso molecular e quanto maior for o seu grau de insaturação: gorduras sólidas têm maior densidade do que óleos refinados. É uma grandeza que varia com a temperatura, expressa em quilograma por metro cúbico (kg/m³), embora seja comum a apresentação de valores em gramas por centímetro cúbico (g/cm³) e em gramas por mililitro (g/ml).

$$\rho_{\text{relativa}} = \frac{m_{\text{óleo}}}{m_{\text{água}}} \quad [4.1]$$

onde:

$$\rho_{\text{água}} \approx 1,00 \text{ g/cm}^3 \text{ a } 25 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$m_{\text{água}} = m_2 - m_1$$

$$m_{\text{óleo}} = m_3 - m_1$$

m_1 - massa do picnómetro vazio (g)

m_2 - massa do picnómetro com água destilada (g)

m_3 - massa do picnómetro e da amostra de óleo (g)

4.3.1.1 Material

Picnómetro de 50 mL

Balança analítica de precisão 0,0001 g (Mettler Toledo AG104)

Termómetro analógico com gama de temperaturas -10 °C a 110 °C e resolução de 1 °C

4.3.1.2 Reagentes

Água destilada

4.3.1.3 Procedimento experimental

À temperatura 25 °C, fizeram-se três pesagens do picnómetro: vazio, com água destilada, e com a amostra de óleo. Registaram-se os valores obtidos.

4.3.2 Determinação do índice de acidez e da acidez dos ácidos gordos livres

O índice de acidez (IA) e a acidez dos ácidos gordos livres (A_{AGL}) permitem quantificar os ácidos gordos livres presentes no óleo, e são considerados bons indicadores da degradação hidrolítica do óleo. Um elevado valor de acidez pode indicar a ocorrência de uma alteração do óleo pela formação de ácidos gordos livres, de ácidos orgânicos, aldeídos e cetonas, por ação enzimática e bacteriana ou por alterações químicas de hidrólise ou oxidação dos acilgliceróis, que levam à rancificação do óleo [Laranjeira e Ribeiro, 2011] [Fregaa et al., 1999].

O IA é a quantidade de miligramas de KOH necessário para neutralizar os ácidos gordos presentes num grama de gordura. A acidez A_{AGL} é o conteúdo em ácidos gordos livres, apresentado em percentagem de massa, baseado no conteúdo de ácido escolhido para exprimir o resultado de acordo com a gordura usada [EN ISO 660:2009]. O IA é determinado de acordo com a seguinte expressão:

$$IA \text{ (mg KOH/g)} = \frac{56,1 \times c \times V}{m} \quad [4.2]$$

em que:

56,1 – massa molar do KOH (g/mol)

c – concentração da solução titulante de KOH (mol/L)

V – volume da solução de KOH usado na titulação (mL)

m – massa da amostra de óleo (g)

A A_{AGL} é calculada por:

$$A_{AGL} \text{ (\% m/m)} = \frac{V \times c \times M \times 100}{1000 \times m} \quad [4.3]$$

em que:

V – volume da solução de KOH usado na titulação (mL)

c – concentração da solução titulante de KOH (mol/L)

M – massa molar em g/mol de ácido escolhido para exprimir o resultado de acordo com a gordura usada, segundo a Tabela 4.1 (neste caso, g/mol de ácido oleico).

m – massa da amostra (g)

Sabe-se ainda que:

$$A_{AGL} (\% m/m) = 0,5 \times IA \quad [4.4]$$

Tabela 4.1 - Escolha de ácidos gordos para exprimir a acidez de um óleo. Fonte: [EN ISO 660:2009]

Tipo de gordura	Expresso em	Massa molar (g/mol)
Óleo de coco, óleo da semente de palma e similares	Ácido laurico	200
Óleo de palma	Ácido palmítico	256
Óleos de certas <i>Cruciferae</i>	Ácido erúcico	338
Todas as outras gorduras	Ácido oleico	282

4.3.2.1 Material

Balança analítica de precisão 0,0001 g (Mettler Toledo AG104)

Erlenmeyer de 250 mL

Bureta graduada de 50 mL

Funil

Suporte universal

4.3.2.2 Reagentes

Solução de HCl 0,1 M

Solução alcoólica de KOH 0,1 M

Solução alcoólica de fenolftaleína

4.3.2.3 Procedimento experimental

A acidez de um óleo determina-se por volumetria de ácido-base e consiste na neutralização dos ácidos gordos livres contidos na amostra de óleo por uma base (solução alcoólica de KOH) na presença de um indicador. O método seguido foi adaptado à norma EN ISO 660:2009 (método a frio utilizando um indicador) [EN ISO 660:2009].

Pesaram-se cerca de $2 \pm 0,001$ g de amostra de óleo para um erlenmeyer de 250 mL previamente tarado. Titulou-se a amostra de óleo com solução alcoólica de KOH 0,1 M sob agitação, até viragem do indicador de fenolftaleína para uma cor persistente. Registou-se o valor de titulante gasto. O procedimento foi repetido mais duas vezes.

Para o cálculo do índice de acidez e acidez o volume de titulante a utilizar será a média dos três valores obtidos.

Foi realizado o mesmo procedimento para um ensaio em branco, sem amostra de óleo.

4.3.3 Determinação do teor de humidade e matérias voláteis

Todos OAU contêm água, devido aos alimentos que são sujeitos a fritura, principalmente aos alimentos congelados. A determinação do teor de humidade num óleo permite conhecer a quantidade de água presente na sua composição. O teor de humidade e matérias voláteis (w) é apresentado como uma percentagem mássica de acordo com a seguinte fórmula:

$$w (\% m/m) = \frac{(m_1 - m_2)}{(m_1 - m_0)} \times 100 \quad [4.5]$$

em que:

m_0 – massa do recipiente (g)

m_1 – massa do recipiente com a toma de amostra antes da secagem (g)

m_2 – massa do recipiente com amostra (g)

4.3.3.1 Material

Balança analítica de precisão 0,0001 g (Mettler Toledo AG104)

Estufa de secagem com regulação da temperatura (P Selecta 200)

Exsicador com um agente exsicante (sílica gel);

Vidros de relógio ou caixas de Petri (pelo menos com cerca de 50 mm de diâmetro e 3 mm de altura).

Pinça de madeira

Cronómetro

4.3.3.2 Procedimento experimental

O w das amostras de OA e OAU foi determinado gravimetricamente, através do aquecimento da amostra em estufa a $103\text{ }^{\circ}\text{C} \pm 2\text{ }^{\circ}\text{C}$, à qual a água e outras substâncias voláteis sofrem evaporação [46]. Pesaram-se as amostras de OA e OAU com precisão $5 \pm 0,001\text{ g}$ num recipiente de vidro seco e previamente tarado. Manteve-se o recipiente com a amostra de óleo durante uma hora na estufa de secagem regulada a $105\text{ }^{\circ}\text{C}$. Arrefeceu-se o recipiente à temperatura ambiente no exsiccador durante 30 minutos e fez-se uma nova pesagem. Repetiu-se a operação de aquecimento, arrefecimento e pesagem até que a perda de massa entre duas pesagens sucessivas não excedeu os 0,002 g de acordo com a massa da amostra (Figuras 4.4, 4.5, 4.6 e 4.7). O método utilizado foi o B da norma EN ISO 662:2016, só é aplicável a óleos com índice de acidez inferior a 4. Foi realizado o mesmo procedimento para um ensaio em branco, sem amostra de óleo.



Figura 4.4 - Amostras de branco, OAU C1 e OA C1 (da esquerda para a direita).

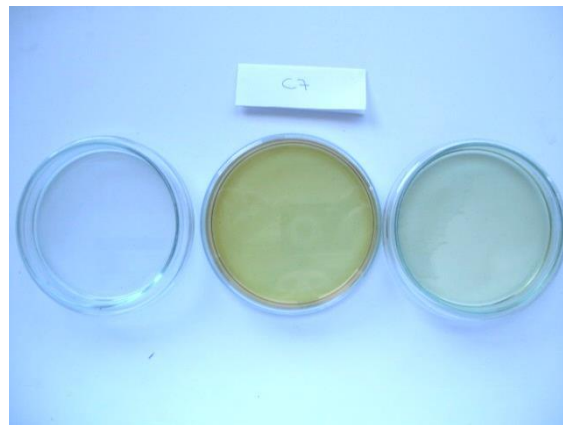


Figura 4.5 - Amostras de branco, OAU C7 e OA C7 (da esquerda para a direita).



Figura 4.6 - Secagem das amostras de óleo na estufa



Figura 4.7 - Arrefecimento das amostras de OAU C1 e OAU C7 no exsiccador

4.3.4 Determinação do índice de saponificação

O índice de saponificação (IS) é a massa de KOH, expressa em miligramas, necessária para saponificar um grama de amostra de óleo [EN ISO 3657:2013]. O termo saponificação refere-se à hidrólise das gorduras (ésteres do glicerol e de ácidos gordos) com hidróxido de sódio ou de potássio, para formar glicerol e sais alcalinos de ácidos gordos (sabão). O IS determinará a tendência para os óleos fazerem sabão. O IS permite determinar o peso molar do óleo, um parâmetro necessário para os cálculos estequiométricos nas reações de transesterificação química [Carrapato, 2010]. O IS é calculado de acordo com a seguinte equação:

$$IS = \frac{(V_0 - V_1) \times c \times 56,1}{m} \quad [4.6]$$

em que:

V_0 – volume de HCl gasto na titulação do ensaio em branco (mL)

V_1 - volume de HCl gasto na titulação do ensaio com amostra de óleo (mL)

c – concentração do HCl (mol/L)

m – massa da amostra de óleo (g)

56,1 – massa molar do KOH (g/mol)

Quanto maior o IS menor o peso molecular médio dos ácidos gordos presentes na amostra. O peso molar médio do óleo (PM) foi determinado de acordo com a equação:

$$PM \text{ (g/mol)} = \frac{56000 \times 3}{IS} \quad [4.7]$$

A percentagem de KOH na reação determina-se da seguinte forma:

$$\% KOH = \frac{IS}{10} \quad [4.8]$$

4.3.4.1 Material

Balança analítica de precisão 0,0001 g (Mettler Toledo AG104)

Placa de aquecimento e agitação (P Selecta Agimatic-N)

Balão esmerilado de 500 mL

Manta de aquecimento (P Selecta) para 500 mL de capacidade

Reguladores de ebulição

Condensador de refluxo – Soxlet

Termómetro analógico com gama de temperaturas -10 °C a 110 °C e resolução de 1 °C

Montagem de destilação refluxo

Bureta graduada de 50 mL

Pipeta volumétrica de 25 mL

Suporte universal

Ponto de água

4.3.4.2 Reagentes

Etanol absoluto ($\text{CH}_3\text{CH}_2\text{OH}$) $\geq 99,8\%$

Solução alcoólica de KOH $\approx 0,5 \text{ M}$

HCl $0,5 \text{ M}$

Solução de azul bromotimol

Água destilada

4.3.4.3 Procedimento experimental

A determinação do IS foi realizada colocando-se a amostra de óleo com uma solução alcoólica de KOH $\approx 0,5 \text{ M}$ em aquecimento sob refluxo, seguida de titulação do excesso de KOH com a solução de HCl $\approx 0,5 \text{ M}$ até a viragem do indicador.

Pesou-se $2 \pm 0,001 \text{ g}$ de amostra de óleo. Adicionou-se 25 mL da solução alcoólica de KOH $0,5 \text{ M}$. Adicionou-se reguladores de ebulição e submeteu-se a aquecimento sob refluxo. Fez-se a destilação de refluxo durante 30 minutos a partir da ebulição. Deixou-se arrefecer totalmente. Titulou-se com HCl $0,5 \text{ M}$ na presença do indicador de azul de bromotimol até a solução mudar de cor de modo persistente. O procedimento foi repetido mais duas vezes.

Para o cálculo do índice de saponificação, o volume de titulante a utilizar será a média dos três valores obtidos.

Foi realizado o mesmo procedimento para um ensaio em branco, sem amostra de óleo.



Figura 4.8 – Aquecimento sob refluxo da amostra de óleo com solução alcoólica de KOH \approx 0,5 M

4.4. Remoção de odores do OAU

De acordo com a Norma Portuguesa NP-90 de 1970, designam-se por óleos essenciais ou essências os “produtos odoríferos naturais, brutos ou retificados, voláteis à temperatura ambiente e extraídos de plantas por processos físicos tais como: expressão, destilação, dissolução, extração por solventes, enfloragem e maceração”. À temperatura ambiente os óleos essenciais são líquidos, mas também voláteis, o que os diferencia dos óleos gordos, de composição glicérica. Raramente são coloridos, de um modo geral a sua densidade é inferior à da água, possuem elevados índices de refração e muitos deles rodam o plano da luz polarizada. São solúveis em solventes orgânicos, lipossolúveis e muito pouco solúveis em água [Portaria n.º 187-A/2014, de 17 de Setembro. Diário da República, Série I, N.º 179, Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia].

Em geral, os óleos essenciais são extraídos por arrasto de vapor dos componentes aromáticos voláteis de cada planta. Dada a sua composição química ser tão rica, complexa e variável, cada óleo essencial tem múltiplas propriedades e pode produzir efeitos variados sobre o nosso organismo, pelo que, sendo substâncias altamente concentradas, devem ser manipuladas com responsabilidade.

O procedimento para remoção de odores (filtro natural com características de adsorção impregnado de óleo essencial de laranja) foi adaptado dos trabalhos de [Fernandes, 2009] e [Pereira, 2008] para a produção de um sabão líquido. Foram testados como filtros naturais a casca de amêndoa moída e a casca de laranja desidratada, para auxílio na remoção de odores e aromatização do sabão final. A extração por expressão do óleo essencial da casca de laranja foi o aroma escolhido para o sabão final. Como é um resíduo das cantinas ou bares da FCUL, este óleo essencial foi escolhido por ser processo de extração a baixo custo, de forma a minimizar os procedimentos laboratoriais. A metodologia utilizada consistiu na adição de uma determinada

quantidade de casca com propriedades adsorventes a um determinado volume de OAU, sob agitação. Desta forma procurou reduzir-se os odores intensos característicos de OAU, com implicação no sabão a ser produzido.

4.4.1 Utilização de um filtro natural adsorvente

Um dos materiais mais utilizados como adsorvente no processo de remoção de impurezas é o carvão ativado. É um material de origem natural, de estrutura porosa com macroporos, usado para filtração e purificação de vários materiais líquidos. No entanto é um produto que se torna mais dispendioso.

A casca de amêndoa é mais vantajosa em relação a este porque é um resíduo alimentar não valorizado e de custo mais reduzido [Fernandes, 2009], [Pereira, 2008], [Homem, 2011a] [Homem, 2011b], [Homem et al., 2010], [Anusha e Murugadoss, 2014]. Homem (2011b) realizou ensaios de caracterização físico-química à casca de amêndoa na forma carbonizada, em que a determinação da carga superficial permitiu concluir que tem um comportamento anfotérico. Análises de microscopia eletrónica de varrimento confirmaram que os poros da casca de amêndoa se encontram distribuídos por toda superfície através de uma estrutura de macroporos. Relativamente à adsorção verificou-se que a capacidade máxima de remoção do carvão ativado é bastante superior ao da casca de amêndoa carbonizada e a cinética de adsorção bastante mais rápida. Esta situação estará relacionada com o facto do carvão ativado possuir uma área superficial bastante superior, possuindo assim um maior número de centros ativos disponíveis para a adsorção. Tendo em conta estes resultados, é necessária uma maior quantidade de casca de amêndoa carbonizada e provavelmente um maior tempo de contacto para remover substâncias [Homem, 2011a], [Homem, 2011b], [Homem *et al.*, 2010]. Segundo Fernandes (2009) e Pereira (2008), que utilizaram para a eliminação de odores do OAU na produção de sabão, a casca de noz e de amêndoa na forma natural e carbonizada, pelas suas propriedades adsorventes e por serem produtos excedentários da agricultura.

Diversos subprodutos agrícolas têm sido estudados como adsorventes para compostos orgânicos e metais pesados, como é o caso das cascas de avelã, coco, noz, amêndoa. Alguns destes materiais têm sido aplicados diretamente, outros têm sido utilizados após um tratamento prévio por ativação térmica e/ou química. Neste trabalho foram utilizados dois tipos e materiais para testar a adsorvência de impurezas do OAU: casca de laranja desidratada e casca de amêndoa (Figuras 4.9 e 4.10).

As cascas de amêndoa foram lavadas com água destilada de modo a remover possíveis impurezas existentes na sua superfície. Após este processo o material foi seco a 50°C durante 2 horas. As cascas foram então moídas num moinho e foram mantidas num frasco num exsiccador até ser utilizada. As cascas de laranja desidratadas, já moídas, foram adquiridas comercialmente. Foram submetidas a aquecimento na estufa, a 50 °C durante 1 hora, e foram mantidas num frasco no exsiccador até serem utilizadas. Uma quantidade de casca foi depois misturada com óleo essencial de laranja.



Figura 4.9 - Casca de laranja desidratada moída



Figura 4.10 – Preparação da casca de amêndoa moída

4.4.2 Extração do óleo essencial de laranja

A expressão a frio é um processo usado pela extração dos óleos essenciais da casca de frutas cítricas (frutos cortados ou cascas). O óleo essencial encontra-se em glândulas localizadas na superfície da casca da fruta e pode ser removido por diferentes métodos de extração, sendo que o método e a parte da planta usada influenciam fortemente no rendimento do óleo essencial obtido. São obtidos por este método os óleos de citrinos como a laranja, o limão ou a lima.

Neste trabalho a obtenção dos óleos essenciais de laranja foi feita triturando cascas de laranja (± 200 g), resíduo proveniente das cantinas ou bares da FCUL, com 50 mL de etanol (Figura 4.11). Esta mistura permaneceu em repouso durante uma semana, num recipiente hermeticamente fechado. Por filtração recolheu-se a parte líquida aromatizada da mistura que foi misturada com a casca de amêndoa e de laranja desidratada.



Figura 4.11 – Processo de filtração da casca da laranja com etanol

4.5. Produção de sabão líquido a partir de OAU

Tomou-se como referência a quantidade de OAU e de reagentes, do melhor método de produção de sabão líquido encontrado por [Fernandes, 2009], embora não se tenha incluído a adição de K_2CO_3 que tem a função de manter a consistência do sabão líquido.

Com o objetivo de obter um sabão líquido final que fosse um produto consistente, não se separando em duas fases, e que o seu pH não fosse demasiado alcalino, utilizaram-se dois métodos: sem aquecimento e com aquecimento. Foi monitorizado o pH do sabão final por medições com fita indicadora após uma semana e após dois meses.

A metodologia incluiu ainda a mistura do OAU com casca de amêndoa ou de laranja desidratada, impregnadas com óleo essencial de laranja. Desta forma de forma procurou eliminar-se os odores intensos característicos dos OAU que teriam implicação na qualidade do sabão líquido a ser produzido.

4.5.1 Material

Placa de aquecimento e agitação (P Selecta Agimatic-N)

Copos de precipitação

Kitasato de 500 mL

Funil de Büchner

Papel de filtro comercial

Sistema de filtração a vácuo

Copos precipitação 150 mL

Termómetro analógico com gama de temperaturas -10 °C a 110 °C e resolução de 1 °C

Vareta de vidro

Agitador magnético

Pinça madeira

4.5.2 Reagentes

Solução alcoólica de KOH \approx 2,1 M

Água destilada

4.5.3 Procedimento experimental do método de produção de sabão líquido sem aquecimento

4.5.3.1 Filtração com casca de amêndoa

Num copo de precipitação previamente tarado, pesou-se cerca de $3,5 \pm 0,001$ g da casca de amêndoa com óleo essencial de laranja, aos quais se adicionou 50 mL de amostra de OAU C1 e 100 mL de água destilada. A mistura foi agitada durante uma hora, antes de ser filtrada a vácuo, rejeitando o resíduo obtido.

Num copo de precipitação colocaram-se 48 ml de OAU C1, 64 ml de água destilada e 38,4 ml da solução alcoólica de KOH $\approx 2,1$ M, sob agitação (RPM 1100) durante 30 minutos.

4.5.3.2 Filtração com casca de laranja desidratada

Num copo de precipitação previamente tarado, pesou-se cerca de $3,5 \pm 0,001$ g do preparado de casca de laranja desidratada com óleo essencial de laranja, aos quais se adicionou 50 mL de amostra de OAU C1. A mistura foi agitada durante uma hora, antes de ser filtrada a vácuo.

Num copo de precipitação colocaram-se 48 mL de OAU C1, 64 mL de água destilada e 38,4 mL da solução alcoólica de KOH $\approx 2,1$ M, sob agitação (RPM 1100) durante 30 minutos.



Figura 4.12 – Reação de saponificação do OAU C1 (filtro casca de amêndoa)



Figura 4.13 – Reação de saponificação do OAU C1 (filtro casca de laranja desidratada)

4.5.4 Procedimento experimental do método de produção de sabão líquido com aquecimento

A 50 mL de amostra de OAU C7 adicionou-se cerca de $3,5 \pm 0,001$ g de preparado do filtro adsorvente misturado com óleo essencial de laranja. Aqueceu-se a mistura durante uma hora sob agitação (RPM 1100).

Num copo de precipitação colocou-se 47 ml de OAU C7 com 62,7 ml de água destilada e com 37,6 ml da solução alcoólica de KOH $\approx 2,1$ M. Foi aquecido a uma temperatura de 70 °C sob agitação (RPM 1100) durante 30 minutos.



Figura 4.14 – Reação de saponificação do OAU C7 (filtro casca de amêndoa)

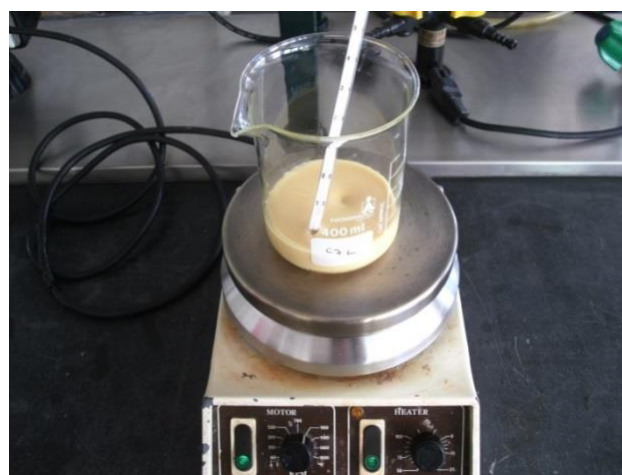


Figura 4.15 – Reação de saponificação do OAU C7 (filtro casca de laranja desidratada)

4.6. Medição do pH do sabão líquido

Para determinar a evolução do valor de pH ao longo do tempo, diluiu-se uma amostra de 1 mL de cada sabão num copo de precipitação com 10 mL água destilada. A medição foi feita utilizando a fita medidora de pH ao fim de uma semana e após um período de cerca de dois meses. Foi também feito um teste de lavagem das mãos com os sabões obtidos.

Capítulo 5 – Análise e discussão dos resultados

5.1. Tratamento das amostras de óleo

No tratamento das amostras de OAU, os métodos físicos de separação mostraram-se procedimentos eficazes para remoção das impurezas sólidas e diminuição do odor a ranço nas amostras de OAU. A lavagem da amostra de OAU sob aquecimento e agitação é também um processo fundamental embora seja lento, uma vez que foi necessário cerca de duas semanas para que a separação das fases ocorresse, e a amostra pudesse ser utilizada nos restantes procedimentos experimentais. Salienta-se também a limitação em termos da capacidade volumétrica do material, que impossibilita a lavagem de uma maior quantidade de amostra de OAU, o que melhoraria a planificação do restante trabalho analítico.

5.2. Concentrações finais das soluções de KOH e HCl

A Tabela 5.1 resume os resultados das preparações de soluções padrão e padronizações.

Tabela 5.1 - Resultados das concentrações finais de KOH e HCl.

Solução	mol/L
KOH \approx 0,5 M	0,505
KOH \approx 0,1 M	0,101
HCl \approx 0,5 M	0,494

5.3. Caraterização físico-química das amostras de óleo

As amostras de OA C1 e C7 cumpriam os requisitos de cor, aspeto e cheiro segundo a norma NP 2037:2004 e o Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de junho (Tabela 3.2). As amostras OAU mostravam alterações resultantes das operações de fritura, uma vez que apresentavam uma cor laranja intensa e um forte odor a ranço. A amostra proveniente do *Refeitório de Ciências* tinha cor e odor mais intensos do que a do *Refeitório Um* (Figuras 5.1 e 5.2).



Figura 5.1 - Amostras de OA C1 (esquerda) e OAU C1 (direita).



Figura 5.2 - Amostras de OA C7 (esquerda) e OAU C7 (direita).

5.3.1 Determinação da densidade relativa

Os valores obtidos encontram-se apresentados na Tabela 5.2. Os valores de densidade do OA C1 encontram-se de acordo com o Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho (Tabela 3.4). A amostra de OA C1 pode corresponder a uma mistura de óleo de algodão, óleo de grainha de uva, óleo de milho, óleo de cártamo, óleo de sésamo (gergelim), óleo de soja e óleo de girassol. Os valores de densidade obtidos para o OA C7 não se encontram de acordo com o disposto no Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho.

Em ambas as amostras, os valores da densidade do OA são maiores que as do respetivo OAU, uma vez que no OA a maioria dos ácidos gordos presentes são de cadeia longa com maior peso molecular. As amostras de OA e OAU provenientes do *Refeitório de Ciências* apresentam valores ligeiramente superiores às amostras do *Refeitório Um*.

Tabela 5.2 - Resultados da densidade relativa das amostras de OA e OAU.

Massa (g)	Densidade (g/cm ³) para a temperatura ambiente T = 25°C
OA C1	0,9233
OAU C1	0,9151
OA C7	0,9465
OAU C7	0,9392

5.3.2 Determinação do índice de acidez e da acidez dos ácidos gordos livres

Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.3.

Tabela 5.3 - Resultados do índice de acidez e acidez ácidos gordos livres das amostras de OA e OAU.

Amostras	IA (mg KOH/g)	A _{AGL} (%)
OA C1	0,28	0,14
OAU C1	1,40	0,71
OA C7	0,28	0,14
OAU C7	1,96	0,99

Os valores do IA para ambas as amostras de OA são iguais (0,28 mg KOH/g) antes da fritura. Os resultados obtidos estão em conformidade com a legislação em vigor (Tabela 3.3), que refere um limite máximo de 0,6 mg KOH/g para óleos refinados. Os valores de IA e A_{AGL} aumentam com a reutilização em fritura.

A medição dos ácidos gordos livres num óleo é um bom método para avaliação do seu grau de alteração por hidrólise. Um aumento da acidez indica que há um aumento do teor em ácidos gordos livres, uma vez que o alimento ao ser frito liberta humidade no meio de fritura, levando à degradação hidrolítica do óleo [Laranjeira e Ribeiro, 2011], [Laranjeira et al., 2014], [Bermejo, 2014], [Simas, 2008]. A degradação hidrolítica pode ocorrer por via enzimática e não enzimática. A primeira pode acontecer por ação das enzimas lipoxigenases, que catalisam a reação de adição de oxigénio à cadeia hidrocarbonada insaturada do ácido gordo. A capacidade que as enzimas lipoxigenases apresentam de oxidação de substratos pode ser responsável pela iniciação de novos processos oxidativos. A degradação hidrolítica não enzimática ocorre principalmente devido à presença de água no meio, tendo como resultado a formação de peróxidos e hidroperóxidos, que podem envolver-se em diferentes reações de degradação originando outros produtos de oxidação [Bermejo, 2014].

A reutilização sistemática do óleo pode causar alterações na estrutura molecular, originando compostos altamente reativos (hidropéroxidos e peróxidos, radicais livres de ácidos gordos, que por sua vez originam outros produtos finais como aldeídos, cetonas, dienos conjugados, monómeros cíclicos, ácidos e álcoois de cadeia curta), e por outro lado, compostos poliméricos, de elevada massa molar, que se incorporam nos alimentos causando prejuízos à saúde do consumidor. As características organolépticas desagradáveis são causadas pela presença de ácidos gordos livres e pelos seus produtos de degradação. À medida que ocorre a degradação oxidativa, e se acumulam os produtos finais de cisão, voláteis e de baixa massa molar, o odor e o sabor a ranço associados a estes compostos, intensificam-se [57].

De acordo com [Bermejo, 2014] e [Laranjeira et al., 2014] os parâmetros IA e A_{AGL} são promissores como indicadores de degradação da qualidade para um óleo vegetal. Pelos valores mais elevados IA e A_{AGL}, a amostra de óleo C7 esteve sujeita a maior degradação hidrolítica ou teve mais reutilizações [Laranjeira et al., 2014], [Bermejo, 2014], [Simas, 2008].

5.3.3 Determinação do teor de humidade e matérias voláteis

O método utilizado para o cálculo do teor de humidade e substâncias voláteis, B da norma EN ISO 662:2016, só é aplicável a óleos com IA inferior a 4. O IA obtido nas amostras de C1 e C7 foi inferior a este valor, pelo que a aplicação deste procedimento foi correta. Os resultados obtidos encontram-se resumidos na Tabela 5.4.

Tabela 5.4 - Resultados do teor de humidade e matérias voláteis das amostras de OA e OAU.

Amostras	w (%)
OA C1	0,20
OAU C1	0,50
OA C7	0,20
OAU C7	0,00
branco	0,00

Todas as amostras de óleo apresentam reduzida quantidade em água (0% m/m), cumprindo o disposto na legislação [Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho]. Ambos os OA têm o mesmo valor de w (0,20 %), um valor bastante residual, o que demonstra a qualidade do OAU. A determinação do teor de humidade realiza-se para saber a quantidade de água presente, para prever e evitar a degradação do produto e para determinar o valor característico de w para identificar possíveis fraudes e adulterações de produto. Os resultados mostram que a w do óleo C1 aumentou durante o processo de fritura de 0,2 % para 0,5 %, revelando degradação e redução da qualidade do óleo e indicando o desenvolvimento de reações hidrolíticas [Simas, 2008].

Verificou-se a diminuição de w para a amostra C7, de 0,2 % para 0 %. A variação de w observada pode significar que a humidade conferida ao óleo durante a fritura foi evaporada e consumida no processo de hidrólise dos triacilgliceróis [Simas, 2008]. Em óleos e outros produtos ricos em lípidos, a inversão do sentido da variação do peso, para valores crescentes, nas curvas de secagem, está associada não à perda de humidade (que eventualmente já se completou) mas a uma rápida degradação oxidativa do óleo exposto ao ar quente da estufa, acelerada por efeito térmico. A oxidação é acompanhada de incorporação de oxigénio nas duplas ou triplas ligações (peroxidação), alterando a estrutura química e aumentando também a massa molar destes compostos fenómeno que justifica o ganho de peso registado [Bermejo, 2014].

Segundo [Laranjeira et al., 2014], w não é um bom indicador no que diz respeito ao estado e mecanismos de degradação e conservação de alimentos em relação à atividade da água, uma vez que esta pode apresentar diferentes graus de disponibilidade. Com o aumento de w são criadas condições favoráveis ao desenvolvimento microbiano, que leva à perda da qualidade dos óleos. No caso dos óleos, as principais alterações correspondem à hidrólise dos acilgliceróis, que levam ao aumento da acidez do produto, precursora do ranço [Bermejo, 2014].

5.3.4 Determinação do índice de saponificação

O IS determinará a tendência do óleo produzir sabão [Carrapato, 2010], [Gouveia, 2014] e permite calcular o PM, uma vez que é inversamente proporcional a este [Carrapato, 2010], [Simas, 2008], [Gouveia, 2014], [Costa, 2006]. Quanto maior o IS menor será o PM do óleo. Para um OAU, a maioria dos ácidos gordos presentes são de cadeia curta, uma vez que o óleo tem menor peso molecular. Os ácidos gordos livres aumentam o IS das gorduras vegetais. Quanto menor o PM do ácido gordo, tanto maior será o IS [Aguilar *et al.*, 2009]. Os resultados obtidos apresentam-se na Tabela 5.4.

Tabela 5.5 - Resultados do índice de saponificação e do peso molar das amostras de OA e OAU.

Amostras	IS (mg KOH/g)	PM (g/mol)	% KOH
OA C1	193	870	19
OAU C1	198	848	19
OA C7	189	889	20
OAU C7	199	844	20

O IS dá a indicação sobre a matéria-prima do óleo alimentar. De acordo com o Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho (Tabela 3.4), o IS do OA C1 (193 mg KOH/g) indica que a amostra pode corresponder a uma mistura de óleo de amendoim, óleo de algodão, óleo de grainha de uva, óleo de milho, gordura de palma, estearina de palma, óleo de colza, óleo de cártamo, óleo de sésamo (gergelim), óleo de soja e óleo de girassol. O IS obtido para o OA C7 (189 mg KOH/g) é mais baixo que o C1, e segundo a Tabela 3.4, a amostra pode corresponder a uma mistura de óleo de amendoim, óleo de algodão, óleo de grainha de uva, óleo de milho, óleo de colza, óleo de cártamo, óleo de sésamo (gergelim), óleo de soja e óleo de girassol.

Em ambos os lotes as amostras de OA têm um IS menor que as de OAU. No caso do OA C1, o IS aumenta de 193 para 198, inversamente proporcional ao PM. As amostras de OA C7 e OAU C7 apresentam a mesma evolução de valores. A percentagem de KOH na reação de saponificação foi de 19 % para as amostras da C1 e 20 % para as da C7.

Na Tabela 5.6 apresentam-se todos os resultados laboratoriais de caracterização das amostras de OA e OAU.

Tabela 5.6 - Resumo dos valores obtidos na caracterização das amostras de OA e OAU.

Característica	OA C1	OAU C1	OA C7	OAU C7
Densidade (g/cm ³)	0,9233	0,9151	0,9465	0,9392
Índice de acidez (mg KOH/g)	0,28	1,40	0,28	1,96
Teor de ácidos gordos livres (%)	0,14	0,71	0,14	0,99
Teor de humidade (% m/m)	0,20	0,50	0,20	0,0
Índice de saponificação (mg KOH/g)	193	198	193	199
Peso molar do óleo (g/mol)	870	848	889	844

Com os resultados obtidos, podemos concluir que os OAU têm qualidade menos boa mas mesmo assim suficiente para se produzir sabão.

Da análise dos resultados obtidos nos diferentes parâmetros, o índice de acidez, acidez total e humidade são bastante similares, mas apresentam algumas diferenças ao nível do índice de saponificação, devido às operações de fritura de diferentes tipos de alimentos a diferentes temperaturas e a diferentes tempos de fritura.

5.4. Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado

Podemos concluir que a produção de sabão líquido foi efetuada com sucesso. Resumidamente, os componentes dos sabões obtidos foram os seguintes:

Sabão de OAU C1 filtrado com casca de amêndoa pelo método sem aquecimento

- c (KOH) = 2,1 M
- v (KOH) = 38,4 mL
- v (água) = 100 mL + 64 mL
- v (OAU C1) = 48 mL

Sabão de OAU C1 filtrado com casca de laranja pelo método sem aquecimento

- c (KOH) = 2,1 M
- v (KOH) = 38,4 mL
- v (água) = 64 mL
- v (OAU C1) = 48 mL

Sabão de OAU C7 filtrado com casca de amêndoa pelo método com aquecimento

- c (KOH) = 2,1 M
- v (KOH) = 37,6 mL
- v (água) = 62,7 mL
- v (OAU C7) = 47 mL

Sabão de OAU C7 filtrado com casca de laranja pelo método com aquecimento

- c (KOH) = 2,1 M
- v (KOH) = 37,6 mL
- v (água) = 62,7 mL
- v (OAU C7) = 47 mL

No fim do procedimento laboratorial, para ambos os métodos de produção de sabão com ou sem aquecimento, resultaram em sabões líquidos de uma só fase, à exceção do que utilizou OAU C1 filtrado com casca de amêndoa, que apresentou duas fases (Figuras 5.3, 5.4, 5.5). A separação do sabão de OAU C1 filtrado com casca de amêndoa em duas fases (glicerol) poderá estar relacionada com um excesso de adição de água (100 mL) na fase inicial do procedimento.



Figura 5.3- Sabão final obtido pelo método sem aquecimento: OAU C1 e filtro de casca de amêndoa.



Figura 5.4- Sabão final obtido pelo método sem aquecimento: OAU C1 e filtro de casca de laranja.



Figura 5.5- Sabões finais obtidos pelo método com aquecimento: OAU C7 com filtro de casca de amêndoa (à direita) e OAU C7 com filtro de casca de laranja (à esquerda).

A utilização da casca de amêndoa ou de laranja desidratada, impregnadas com óleo essencial de laranja, mostraram-se eficazes na remoção de odores do OAU. Com o aproveitamento dos resíduos de laranja da cantina e dos bares da FCUL, procurou acrescentar-se mais valor ao sabão final. A extração do óleo essencial de laranja por expressão com um solvente, extraiu os óleos das cascas deste fruto de forma simples e a baixo custo. Procurou-se assim minimizar os procedimentos laboratoriais de extração de essências, que implicariam o uso de outro tipo de equipamentos laboratoriais. No entanto, podem ser estudadas numa análise custo benefício, outras técnicas de extração, como a destilação por arrastamento de vapor.

O sabão final obtido tinha um leve odor a laranja, que não se manteve no decorrer do tempo de maturação. Os óleos essenciais, para além de terem sido incorporados nos filtros naturais, deveriam também ter sido adicionados na fase de maturação do sabão. A adição dos aromas naturais só deve ser efectuada depois da reacção de saponificação estar terminada, uma vez que estes aditivos

devem entrar como elementos adicionais na constituição do produto final e não como elementos da reacção, correndo o risco de serem degradados pela acção da base utilizada.

Para o sabão ser utilizado como produto de higiene tem de ter um pH próximo do neutro, ligeiramente ácido. A Figura 5.6 apresenta a evolução do valor do pH dos sabões obtidos. Após uma semana, o sabão de OAU C1 com filtro de casca de amêndoa apresentou o valor de pH mais elevado de todos (pH = 11). No entanto, ao fim de dois meses o pH baixou para 9. O sabão que apresentou um pH mais baixo foi o OAU C7 com filtro de casca de amêndoa. Concluiu-se que todos os sabões formados apresentavam um pH alcalino. Este parâmetro deverá ser ajustado por diluição ou por adição de um ácido que poderá ajudar a estabilizar a emulsão.

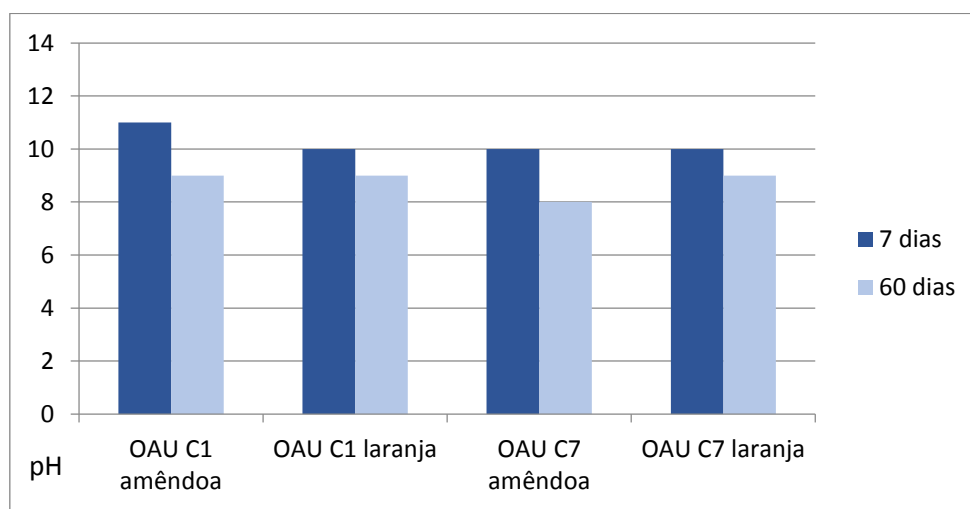


Figura 5.6- Medição do pH dos sabões após período de maturação de 2 meses.

Como sugestão para produção de sabão líquido a partir de OAU sugere-se a seguinte proporção:

- v (óleo) = 1000 mL
- v (solução KOH) = 800 mL
- c (KOH) = 2,1 M
- v (água) = 1333 mL

Os resultados do teste de percepção de lavagem das mãos com cada um dos sabões líquidos apresentam-se na Tabela 5.7.

Tabela 5.7 – Resultados do teste de lavagem das mãos com os sabões líquidos.

Sabão líquido	Espuma	Aroma	Sensação na pele
OAU C1 (casca de amêndoa)	Não faz espuma.	Sem aroma	Sensação de mãos gordurosas
OAU C1 (casca de laranja)	Faz espuma ligeira	Sem aroma	Ligeira sensação de mãos gordurosas
OAU C7 (casca de amêndoa)	Faz espuma ligeira	Sem aroma	Ligeira sensação de mãos gordurosas
OAU C7 (casca de laranja)	Faz espuma ligeira	Sem aroma	Ligeira sensação de mãos gordurosas

Os reguladores da acidez são usados para alterar ou controlar a acidez ou alcalinidade de um produto. Muitos destes aditivos são constituintes naturais do organismo (por exemplo o ácido cítrico, o ácido láctico, o ácido fumárico e o ácido acético). O ácido cítrico é usado principalmente como um regulador de acidez e como um componente aromático. O acetato de cálcio é usado em alguns produtos como agente espessante mas também controla o pH. O ácido fumárico é adicionado aos produtos para controlar a acidez e como agente aromatizante^z.

^z Reguladores de acidez – Produtos multiuso [Online].

Capítulo 6 – Breve estudo de viabilidade para a instalação de uma unidade piloto de produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado

Para a instalação de uma unidade de produção de sabão líquido na FCUL, deve considerar-se o processo de saponificação a partir de um óleo alimentar usado que foi evidenciado nos Capítulos 4 (procedimento experimental seguido em 4.5) e 5 do presente trabalho.

O OAU e os resíduos de laranja podem ser obtidos através de uma parceira com os concessionários da FCUL. Para remoção de matéria em suspensão e redução de odores, o OAU deve ser sujeito a um período de decantação não inferior a duas semanas, seguido de filtração. O seguinte passo do tratamento consiste na mistura do OAU com água destilada na proporção de 1:1 sob aquecimento a cerca de 95 °C, e sob agitação durante um tempo não inferior a 30 minutos. Após o arrefecimento da mistura, será transferida para um recipiente com as características da ampola de decantação, e agitada vigorosamente. A mistura permanecerá em repouso por um período não inferior a duas semanas, até à visível separação das duas fases (óleo e água). A água será purgada através de uma válvula localizada no fundo do recipiente, sendo aproveitado o OAU.

A casca de amêndoa pode ser obtida através de uma parceira com o Instituto Superior de Agronomia da Universidade de Lisboa ou outra entidade que tenha este resíduo. As cascas de amêndoa devem ser lavadas com água de modo a remover possíveis impurezas, secas e moídas, tendo o cuidado de serem armazenadas sem exposição ao ambiente.

Para obtenção do óleo essencial de laranja, os resíduos de laranja devem ser triturados e colocados junto com etanol num recipiente hermeticamente fechado durante cerca de uma semana. Outra opção poderá envolver o Departamento de Biologia Vegetal da FCUL para obtenção de óleo essencial de laranja ou outro aroma, uma vez que desenvolvem trabalhos de investigação nessa área. O custo médio de óleo essencial de laranja com certificado de pureza custa cerca de 12€ cada 10 mL. Como se pretende produzir sabão líquido a baixo custo, adquirir este ingrediente encarecerá o produto final. A mistura do óleo essencial com a casca de amêndoa deverá ser feita antes deste preparado ser adicionado ao OAU.

O OAU deve ser transferido para um recipiente onde será misturado com o preparado de casca de amêndoa e óleo essencial de laranja, com a água destilada e com a solução de KOH, cerca de 30 minutos a 1 hora. Uma vez que pelas metodologias de produção de sabão líquido, seguidas na seção 4.5 deste trabalho, obtivemos produtos finais consistentes, num método com ou sem aquecimento, não será necessário despendar energia elétrica para este fim. Se a agitação for elétrica, com pás de mistura, o produto final terá que ter em conta a potência e o custo do kWh de eletricidade, o que irá subir o custo do produto final. O KOH e a água destilada terão que ser adquiridos comercialmente.

Os custos dos ingredientes usados na produção do sabão líquido a partir de OAU apresentam-se na Tabela 6.1.

Tabela 6.1 – Custo dos ingredientes usados na produção do sabão líquido a partir de OAU.

Ingredientes	Quantidade	Custo	Custo final
OAU	1 L	0 €/L	0 €
Solução KOH (2,1 M)	0,8 L	0,81 €/L*	0,65€
Água destilada	1,333 L	0,32 €/L	0,43 €
Essência de laranja	0,166 L	0 €/L	0 €
Casca de amêndoa	0,0625 kg	0 €/g	0 €
Sabão líquido obtido	3,1 L	-	1,1 €
Sabão líquido	1 L	-	0,34 €
Custo pessoa/mês/litro	-	-	0,20€**
Sabão líquido final	1 L	-	0,54€

* Custo da preparação da solução KOH (2,1 M) tendo em conta o valor comercial de KOH de pureza 89% (5,05€/kg).

** Custo mensal (22 dias úteis) de uma pessoa para a produção de sabão líquido de 2640 litros/mês, tendo por base o salário mínimo nacional, valor atualizado à data, de 530€/mês.

O custo final do sabão líquido produzido a partir de OAU será cerca de 0,54€. Segundo dados fornecidos, em 2012 a FCUL gastou em média 1500 litros/ano de sabão líquido, com um custo de cerca de 900€/ano, isto é, o custo final do sabão líquido foi de 0,60€/litro. No entanto, com a atualização de preços este valor certamente terá aumentado, uma vez que atualmente, o custo de 1 litro de sabão líquido é cerca de 1 €. O custo final do sabão líquido a partir de OAU é inferior a este valor. Salientamos que aplicando uma economia de escala, se comprarmos maior quantidade de produtos o preço diminui, como o caso da água destilada, em que o custo por litro diminui para 0,28 €/L, e o custo do sabão líquido final passa a ser 0,52€/L.

Para diminuir o pH do sabão, teríamos ainda que testar a adição de ácido cítrico com estabilizador, e este seria mais um custo a ser contabilizado no custo final do sabão líquido. No entanto, a quantidade a adicionar ao sabão será na ordem de apenas alguns gramas. Sabendo que o preço médio é de 9 €/kg, 10 g serão cerca de 0,1 €.

Segundo dados fornecidos, em 2014 a cantina do C1, concessionada à ATFCUL, encaminhava para a recolha seletiva cerca de 200 litros de OAU por mês. Esta quantidade de OAU daria para produzir cerca de 620 litros de sabão líquido.

Poderá ainda ser testada a consistência do sabão líquido final quando diluído numa proporção cerca de 20 % em água destilada, e verificar-se o rendimento e avaliar a resposta pelo público desta diluição. Pode ainda ser testada a introdução de água da rede pública na produção.

O sabão líquido obtido não contém solventes agressivos, nem substâncias abrasivas, emulsionantes ou estabilizadores, quando comparado com um sabão líquido comercial (Tabela 3.5), tornando-o um produto mais ecológico.

Pelo exposto, considera-se que a produção de sabão líquido a partir de OAU é viável, sendo um processo a baixo custo, simples, valorizando resíduos como matéria-prima, e com um elevado padrão ecológico e de sustentabilidade.

Capítulo 7 – Conclusões e Desenvolvimentos Futuros

O presente trabalho surgiu no âmbito do projeto do Núcleo de Lisboa da EpDAH em produzir sabão líquido a partir de OAU provenientes de cantinas ou bares da FCUL, com a finalidade deste vir a ser utilizado como produto de higienização das mãos nas instalações sanitárias do campus. A conversão de resíduos produzidos na FCUL, em matéria-prima, como é o caso dos OAU e das cascas de laranja, potencia os benefícios ambientais aos económicos da produção de sabão líquido. É necessário pensar e encontrar soluções equilibradas e sustentáveis, que permitam um desenvolvimento social, económico e ambiental estável.

Deverá realizar-se uma campanha de caracterização dos OAU na FCUL para quantificar os OAU produzidos, tendo em conta as variações sazonais, como a época aulas, a época de exames, e o período de férias.

A escolha da metodologia de caracterização das amostras de óleo foi apropriada a óleos e gorduras animais e vegetais segundo as Normas Portuguesas e ISO em vigor. Contudo, como o objetivo principal deste trabalho era produzir sabão líquido, e não era caracterizar exaustivamente os óleos, pelo que foram excluídas deste estudo as técnicas mais onerosas, mantendo apenas as técnicas de laboratório simples, exequíveis e de baixo custo. Com os resultados obtidos na caracterização dos óleos podemos concluir que os OAU têm uma qualidade menos boa, mas mesmo assim suficiente para se produzir sabão.

Os valores da densidade do OA foram maiores que as do respetivo OAU, uma vez que no OA a maioria dos ácidos gordos presentes são de cadeia longa, logo, com maior peso molecular. As amostras de OA e OAU provenientes do Refeitório de Ciências apresentaram valores ligeiramente superiores às amostras do Refeitório Um.

Os valores do IA para ambas as amostras de OA foram iguais (0,28 mg KOH/g) antes da fritura. Os resultados obtidos estão abaixo do limite máximo legal de 0,6 mg KOH/g para óleos refinados. Como o IA e A_{AGL} aumentam com as reutilizações em fritura, os valores mais elevados IA e A_{AGL} indicaram que a amostra de óleo C7 esteve sujeita a maior degradação hidrolítica ou teve mais reutilizações. O IA obtido nas amostras de C1 e C7 foi inferior a 4 pelo que, a aplicação do método utilizado para o cálculo do teor de humidade e substâncias voláteis, foi devida.

Todas as amostras de óleo apresentaram reduzida quantidade em água (0% m/m), cumprindo o disposto na legislação, não mostrando adulteração de produto. Os resultados revelaram que a w do óleo C1 aumentou durante o processo de fritura de 0,2 % para 0,5 %, revelando degradação e redução da qualidade do óleo e indicando o desenvolvimento de reações hidrolíticas. Verificou-se a diminuição de w para a amostra C7, de 0,2 % para 0 %. A variação de w observada pode significar que a humidade conferida ao óleo durante a fritura foi evaporada e consumida no processo de hidrólise dos triacilgliceróis.

De acordo com o Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho (Tabela 3.4), o IS do OA C1 (193 mg KOH/g) indica que a amostra pode corresponder a uma mistura de óleo de amendoim, óleo de algodão, óleo de grainha de uva, óleo de milho, gordura de palma, estearina de palma, óleo de colza, óleo de cártamo, óleo de sésamo (gergelim), óleo de soja e óleo de girassol. O IS obtido para o OA C7 (189 mg KOH/g) é mais baixo que o C1, e segundo a Tabela 3.4, a amostra pode corresponder a uma mistura de óleo de amendoim, óleo de algodão, óleo de grainha de uva, óleo de milho, óleo de colza, óleo de cártamo, óleo de sésamo (gergelim), óleo de soja e óleo de girassol. As amostras de OA têm um IS menor que as de OAU, e inversamente proporcional ao PM. A

percentagem de KOH na reação de saponificação foi de 19 % para as amostras da C1 e 20 % para as da C7.

Considera-se que foi cumprido o objetivo proposto de produção de sabão líquido a partir de OAU com um equilíbrio custo do produto, viabilidade, simplicidade de processos e a valorização de resíduos como matéria-prima. O sabão líquido obtido não contém substâncias abrasivas, emulsionantes ou estabilizadores, quando comparado com um sabão líquido comercial tornando-o um produto mais ecológico.

Os resultados e a análise feita mostram que é possível produzir um sabão líquido consistente a partir de OAU, de modo simples e a baixo custo. O custo final do sabão líquido produzido a partir de OAU foi cerca de 0,54€/L, inferior ao custo da compra deste produto pela FCUL a 0,60€/L. No entanto, será necessário realizar futuramente uma análise financeira que contemple diversas variáveis, a fim de imputar custos por compra dos equipamentos necessários ao funcionamento da unidade piloto, custos inerentes à instalação e manutenção, custos com equipamentos de proteção, consumíveis, entre outros.

No entanto, o custo-benefício do valor social e ambiental gerado pela intervenção FCUL nesta valorização é bastante promissor segundo o índice SROI – Social Return on Investment, que compara o valor gerado por uma intervenção (benefícios) com a despesa necessária (investimento). Acredito que este projeto apresenta um elevado potencial de sustentabilidade, bem como de replicabilidade noutros locais, tendo em conta a simplicidade da sua natureza. Refletindo sobre o nosso papel enquanto agentes políticos e de mudança, a ideia “Pensar global, agir local” toma novos contornos. No futuro, este sabão líquido poderá ser vendido na comunidade universitária, e poderá até produzir-se detergente para lavagem da loiça. Também é possível produzir sabão de potássio, um produto inseticida usado na agricultura, eficaz, seguro e que pode ser utilizado de acordo com o regulamento da Agricultura Biológica.

Para além desta aplicação a nível da FCUL, e aproveitando o impulso gerado pelos Objetivos de Desenvolvimento do Milénio (ODM), pretende-se que este projeto possa vir a fazer parte de ações internacionais como a iniciativa da *Water, Sanitation and Hygiene* (WASH) da UNICEF, da *Global Public-Private Partnership for Handwashing* (PPPHW) ou ainda da *WaterAid* UK. A lavagem das mãos é a medida higiénica mais importante, na medida em que as mãos são a parte do corpo que mais vezes está em contacto com elementos contaminadores, constituindo o principal meio de entrada no organismo para os micróbios que podem provocar infeções. A importância da lavagem das mãos com sabão como uma forma simples e eficaz para prevenir doenças e salvar vidas, tem uma implicação profunda na saúde e sobrevivência de todos, principalmente nos países em desenvolvimento, contribuindo para a redução da taxa de mortalidade infantil e das doenças materno-infantis que podem ser prevenidas, mortes derivadas da pneumonia ou outras doenças infecciosas que podem ser evitadas.

A sociedade e as Instituições de Ensino Superior devem encarar o problema da gestão de resíduos e responder de forma ativa, assumindo-se como agentes de progresso no caminho da sustentabilidade.

Referências Bibliográficas

- Aguilar, P.R.M., S.B. Santos, A.L. Caneshi, M.A. Martins e A.C.O. Carneiro (2009) “Potencial do óleo da semente de guanandi (*Calophyllum brasiliense* Cambess) para a produção de biodiesel.” *IV Congresso Internacional de Bioenergia*, Curitiba, Brasil.
- Ambiente: Lixo torna-se ouro – como alguns Estados-Membros fazem dos resíduos um recurso”. Comissão Europeia – Comunicado de Imprensa. 16 de Abril de 2012. [Online]. Available: http://europa.eu/rapid/press-release_IP-12-369_pt.htm [Accessed: 02-09-2015].
- “Ampliaciones de la UE” [Online]. Available: http://ec.europa.eu/eurostat/statistics-explained/index.php/Glossary:EU_enlargements/es [Accessed: 09-09-2015].
- Anusha, G., Murugadoss, J.R. (2014) “Adsorption of iron from aqueous solution using almond Shell as adsorbent.” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 90, No. 3, pp. 1063-1084.
- Arnaud, P. (1979) *Curso de Química Orgânica*. Dinalivro, Lisboa, Portugal.
- Barradas, M. (2013) *Estudo da reacção de hidrogenação de misturas de óleos de origem animal e vegetal*. Tese de mestrado integrado em Engenharia da Energia e do Ambiente, apresentada à Universidade de Lisboa, através da Faculdade de Ciências, Lisboa, Portugal.
- Bermejo, S. (2014) *Caracterização Físico-Química de Óleos Novos e Usados para Identificação de Indicadores de Degradação da Qualidade*. Dissertação apresentada para a obtenção do grau de Mestre em Sistemas de Prevenção e Controlo Alimentar. Escola Superior Agrária de Santarém, Instituto Politécnico de Santarém, Santarém, Portugal.
- “BioSoap” [Online]. Available: <http://www.luc.edu/sustainability/initiatives/biodiesel/products/biossoap/> [Accessed: 07-07-2016].
- “Campus food waste become campus soap” [Online]. Available: <http://wp.istc.illinois.edu/blog/2012/08/07/campus-food-waste-become-campus-soap/> [Accessed: 20-05-2014].
- Carrapato, R. (2010) *Produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados por via alcalina: o caso de estudo da FCT-UNL*. Universidade Nova de Lisboa. Faculdade de Ciências e Tecnologia, Lisboa, Portugal.
- Castro, F. (2014) “Resíduos: a não desperdiçar.” *Revista Indústria e Ambiente*, No. 88, Setembro/Outubro, p. 4.
- Cleanright [Online]. <http://pt.cleanright.eu/index.php> [Accessed: 01-09-2016].
- Costa, T. L. (2006) *Características físicas e físico-químicas do óleo de duas cultivares de mamona*. Dissertação apresentada ao Curso de Pós Graduação em Engenharia Agrícola da Universidade Federal de Campina Grande, como parte dos requisitos necessários para obtenção do título de Mestre em Engenharia Agrícola, Universidade Federal de Campina Grande, Brasil.

- “Crescimento sustentável: para uma economia eficiente na utilização dos recursos, mais ecológica e mais competitiva [Online]. Available: http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/priorities/sustainable-growth/index_pt.htm [Accessed: 02-09-2015].
- Decreto-Lei n.º 106/2005, de 29 de Junho. Diário da República, Série I-A, N.º 123, Ministério da Agricultura, do Desenvolvimento Rural e das Pescas.
- Decreto-Lei n.º 178/2006, de 5 de Setembro. Diário da República, Série I, N.º 171, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional.
- Decreto-Lei n.º 267/2009, de 29 de Setembro. Diário da República, Série I, N.º 189, Ministério do Ambiente, do Ordenamento do Território e Desenvolvimento Regional.
- Decreto-Lei n.º 73/2011, de 17 de Junho. Diário da República, Série I, N.º 116, Ministério do Ambiente e do Ordenamento do Território.
- Dias, D.J.B. (2013) *Processos de valorização energética de óleos e gorduras*. Dissertação para obtenção do Grau de Mestre em Energia e Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia e a Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- Directiva 2008/98/CE do Parlamento Europeu e do Conselho de 19 de Novembro de 2008 relativa aos resíduos e que revoga certas directivas” [Online]. Available: <http://eur-lex.europa.eu/legal-content/PT/TXT/?uri=celex:32008L0098> [Accessed: 31-08-2015].
- “Eliminação de resíduos perigosos em Ciências” [Online]. Available: <https://ciencias.ulisboa.pt/pt/res%C3%ADduos> [Accessed: 26-07-2016].
- EN ISO 661:2003. 3rd edition 2003-05-01 Animal and vegetable fats and oils - Preparation of test sample.
- EN ISO 660:2009. 3rd edition 2009-06-05 Animal and vegetable fats and oils - Determination of acid value and acidity.
- EN ISO 3657:2013. 4th edition 2013-07-15 Animal and vegetable fats and oils - Determination of saponification value.
- EN ISO 662:2016. 3rd edition 2016-04-15 Animal and vegetable fats and oils - Determination of moisture and volatile matter content.
- Fernandes, P. (2009) *Produção de sabão líquido a partir de óleo alimentar usado*. Departamento de Engenharia Química da Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- Fregaa, N., M. Mozzona e G. Lercker (1999) “Effects of Free Fatty Acids on Oxidative Stability of Vegetable Oil.” *Journal of the American Oil Chemists Society*, Vol. 76, No. 3, pp. 325-329.
- Freitas, A.C., Figueiredo, P. (2000) *Conservação de Alimentos*. Texto não publicado, Livro de apoio à cadeira de Conservação de Alimentos. Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa.
- Gariso, S. (2011) *Estudo do efeito de reutilizações sucessivas de óleos de fritura sobre parâmetros de qualidade*. Dissertação para obtenção de grau de Mestre em Sistemas de Prevenção e Controlo Alimentar, Escola Superior Agrária de Santarém, Instituto Politécnico de Santarém, Santarém, Portugal.

- “Gestão de Resíduos Urbanos” [Online]. Available: <http://www.apambiente.pt/index.php?ref=16&subref=84&sub2ref=933> [Accessed: 06-09- 2015].
- Gil, V. e A. Cardoso (1989) *Química 2º volume: Dinâmica química e transformações da matéria*. 4ª Edição, Gráfica de Coimbra, Lda., Coimbra.
- Girgis, A. (2004) “The utilization of discarded oil from potato chip factories in toilet soap making.” *Grasas y Aceites*, Vol. 55, No. 3, pp. 264-272, Spain.
- Gouveia, A. (2014) *Unidade piloto de produção de biodiesel a partir de óleos alimentares usados utilizando energia renovável*. Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Mestre em Energia, Instituto Politécnico de Setúbal, Escola Superior de Tecnologia de Setúbal, Setúbal, Portugal.
- Homem, V., Arminda A. e Lúcia S. (2010) “Amoxicillin removal from aqueous matrices by sorption with almond shell ashes.” *International Journal of Environmental Analytical Chemistry*, Vol. 90, No. 14-15, December.
- Homem, V. (2011) *Tecnologias Alternativas de Remoção de Antibióticos de Águas Contaminadas*. Tese de mestrado FEUPDEQ - Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto - Departamento de Engenharia Química, Porto, Portugal.
- Homem, V. (2011) “Caracterização físico-química de casca de amêndoa para utilização como adsorvente natural.” Poster no *XXII Encontro Nacional da Sociedade Portuguesa de Química (SPQ) - 100 Anos da Química em Portugal*, 3 a 6 de Julho, Braga, Portugal.
- IGAMAOT 2005 - Temática dos Óleos Alimentares Usados. Relatório de Actividades 2005, Portugal.
- IGAMAOT 2013. Relatório temático campanha dos óleos alimentares usados 2013.
- “Improving the life of prisoners”. [Online]. <http://www.unv.org/en/news-resources/news/doc/improving-the-life-of.html> [Accessed: 07-07-2016].
- INETI (2001) *Guia técnico: sector dos óleos vegetais derivados e equiparados*. Edição do INETI, Portugal.
- JooSoap Studio <http://www.joosoap.org/joosoap/> [Online]. [Accessed: 07-07-2016].
- Laranjeira, C.M. e Ribeiro, M.F. (2011) *Caracterização físico-química de óleos alimentares novos e usados para identificação de indicadores de degradação da qualidade*. Projecto UIIPS & Grupo Os Mosqueteiros para o biénio 2012/13.
- Laranjeira, C., Ribeiro, M., Lima, M. e Henriques, M. (2014) “Óleos alimentares usados: selecção de indicadores de degradação de qualidade.” *Revista da Unidade de Investigação do Instituto Politécnico de Santarém*, Vol. 4, No. 2, pp. 163-181.
- Marinheiro, L. (2013) “O sector dos resíduos em Portugal: desafios e a oportunidade quase única.” *Revista Indústria e Ambiente*, No. 80, Maio/Junho, p. 4.
- Martinho, M. e Gonçalves, M. (2000) *Gestão de resíduos*. Universidade Aberta, Portugal.

- Megahed, M.G., Nashy, E.H.A. (2010) “Ester phosphate of discarded palm oil from potatochip factories as fat-liquoring agent.” *Journal of American Science*, Vol. 6, No. 12, pp. 617-626.
- Mishra, D. (2013) *Preparation of Soap Using Different Types of Oils and Exploring its Properties*. BTech Thesis, National Institute of Technology, Rourkela, India.
- Morrisson, R.T. e R.N. Boyd (1978) *Química Orgânica*. 6ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- NP 2037:2004 Gorduras e óleos alimentares. Óleo alimentar. Definição, características e acondicionamento.
- “O Ambiente na Europa: Estado e perspetivas 2015 – Relatório síntese. Agência Europeia do Ambiente”. [Online]. Available: <http://www.eea.europa.eu/soer-2015/synthesis/o-ambiente-na-europa-estado> [Accessed: 02-09-2015].
- “Objectivos da estratégia Europa 2020” [Online]. Available: http://ec.europa.eu/europe2020/europe-2020-in-a-nutshell/targets/index_pt.htm [Accessed: 02-09-2015].
- “Óleos Alimentares Usados” [Online]. Available: http://www.apambiente.pt/_zdata/politicas/residuos/fluxosespecificosresiduos/oau/textointegral.pdf [Accessed: 29-08-2015].
- “Óleos de Fritura” ASAE [Online]. Available: <http://www.asae.pt/pagina.aspx?back=1&codigono=541054845488AAAAAAAAAAAAAA> [Accessed: 07-09-2015].
- Pereira, A. (2008) *Produção de sabões líquidos com aroma e esfoliante a partir de óleos usados da cantina da FEUP*. Faculdade de Engenharia da Universidade do Porto, Porto, Portugal.
- PERSU 2020- Plano Estratégico para os Resíduos Urbanos “Uma fonte renovável de recursos”. Agência Portuguesa Ambiente, Julho de 2014.
- Pimentel, G.C. (1978) *Química uma ciência experimental*. 3ª Edição, Fundação Calouste Gulbenkian, Lisboa.
- “Políticas de Ambiente e Desenvolvimento Sustentável - Orientações comunitárias e nacionais” [Online]. Available: www.apambiente.pt/_cms/view/page_doc.php?id=1253 [Accessed: 02-09-2015].
- Portaria n.º 209/2004, de 3 de Março. Diário da República, Série I-B, N.º 53, Ministérios da Economia, da Agricultura, Desenvolvimento Rural e Pescas, da Saúde e das Cidades, Ordenamento do Território e Ambiente.
- Portaria n.º 187-A/2014, de 17 de Setembro. Diário da República, Série I, N.º 179, Ministério do Ambiente, Ordenamento do Território e Energia.
- “Reguladores de acidez – Produtos multiuso”. [Online]. <http://www.eufic.org/article/pt/seguranca-e-qualidade-alimentar/do-campo-a-mesa/artid/Reguladores-de-acidez-Produtos-multiuso/> [Accessed: 01-09-2016].
- Resolução do Conselho de Ministros n.º 11-C/2015. Diário da República, Série I, N.º 52/2015, 2º Suplemento, de 2015-03-16. Presidência do Conselho de Ministros.

- Rodrigues, S. “PERSU 2020: Desafios para a Recolha” [Online]. Available: <http://www.ambienteonline.pt/canal/detalhe/persu-2020-desafios-para-a-recolha> [Accessed: 01-09-2015].
- “Roteiro para uma Europa eficiente na utilização de recursos” [Online]. Comunicação da Comissão ao Parlamento Europeu, ao Conselho, ao Comité Económico e Social Europeu e ao Comité das Regiões. Available: http://ec.europa.eu/resource-efficient-europe/pdf/resource-efficient_europe_pt.pdf [Accessed: 02-09-2015].
- School of Hospitality and Tourism [Online]. <http://www.algonquincollege.com/hospitalityandtourism/dirty-duck-soap/> [Accessed: 07-07-2016].
- Simas, A. (2008) *Produção de biodiesel a partir de óleos vegetais virgens e usados, comparando transesterificação básica e enzimática*. Dissertação apresentada para obtenção do Grau de Mestre em Bioenergia, Faculdade de Ciências e Tecnologia da Universidade Nova de Lisboa, Lisboa, Portugal.
- “The Shen-Keng Oil-To-Soap Community Reformation Project”. [Online]. <http://leadership.ntu.edu.tw/new/?p=3261&lang=en> [Accessed: 07-07-2016].
- [Wildner e Hillig, 2012] Wildner, L. e Hillig, C. (2012) Reciclagem de óleo comestível e fabricação de sabão como instrumentos de educação ambiental. Edição Especial - II Congresso Internacional de Educação Ambiental. Volume 5, n.º5.
- WHO/UNICEF (2015) “Progress on Sanitation and Drinking Water: 2015 Update”
- <http://data.unicef.org/overview/hygiene.html> [Accessed: 10-12-2015].